

# **Charakterisierung der Photolumineszenz siliziumbasierter Nanoteilchen mittels Einzelteilchen- und Ensemblespektroskopie**

- Dissertation -  
zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Torsten Schmidt  
geboren am 07.06.1981 in Schkeuditz

Jena 2011

## **Gutachter**

- 1. Prof. Dr. Friedrich Huisken, Friedrich-Schiller-Universität Jena**
- 2. Prof. Dr. Werner Wesch, Friedrich-Schiller-Universität Jena**
- 3. Prof. Dr. Christian von Borzyskowski, Technische Universität Chemnitz**

**Tag der Disputation: 23.06.2011**

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Silizium-Nanostrukturen</b>	<b>7</b>
2.1	Si-Nanokristalle . . . . .	8
2.2	Die Si/SiO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Grenzschicht . . . . .	11
2.3	Synthese von Nanoteilchen . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
3.1	Herstellung der Si- und Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> -Nanokristalle . . . . .	15
3.1.1	Gasströmungsreaktor . . . . .	15
3.1.2	Clusterstrahlapparatur . . . . .	16
3.2	Herstellung der SiO <sub>2</sub> -Nanoteilchen . . . . .	18
3.3	Photolumineszenz-Spektroskopie . . . . .	19
3.4	Konfokale Mikroskopie . . . . .	20
3.4.1	Photolumineszenzspektren und Lebensdauermessungen . . . . .	20
3.4.2	Fluoreszenzbilder und Polarisationsmikroskopie . . . . .	22
3.4.3	Probenpräparation . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Einzelpartikelspektroskopie an Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs</b>	<b>27</b>
4.1	Konfokale Mikroskopie . . . . .	27
4.1.1	Anregung mit Lasernmoden höherer Ordnung . . . . .	28
4.2	Eingebettete Si NCs und SiO <sub>2</sub> NPs . . . . .	31
4.2.1	Fluoreszenzbilder des Übergangsdipolmoments . . . . .	33
4.2.2	Photolumineszenzspektren und Lebensdauermessungen . . . . .	38
4.2.3	Diskussion . . . . .	45
4.3	Freistehende Si NCs . . . . .	49
4.3.1	Fluoreszenzbilder des Übergangsdipolmoments . . . . .	50
4.3.2	Photolumineszenzspektren . . . . .	52
4.3.3	Diskussion . . . . .	55

<b>5</b>	<b>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> - Nanokristalle</b>	<b>57</b>
5.1	Herstellung, Stöchiometrie und Struktur . . . . .	59
5.1.1	Stöchiometrische Analyse . . . . .	60
5.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	66
5.1.3	Diskussion . . . . .	72
5.2	Massen- und Größenverteilung . . . . .	74
5.3	Photolumineszenzeigenschaften . . . . .	75
5.3.1	Diskussion . . . . .	85
<b>6</b>	<b>SiGe-Oxid-Nanoteilchen</b>	<b>87</b>
6.1	Herstellung, Morphologie und Stöchiometrie . . . . .	87
6.2	Photolumineszenzeigenschaften . . . . .	88
6.3	Thermisches Tempern des SiGe-Oxid-Nanopulvers . . . . .	92
6.4	Diskussion . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Anhang Silizium-Nanostrukturen</b>	<b>A-115</b>
<b>B</b>	<b>Anhang Experimentelles</b>	<b>B-119</b>
<b>C</b>	<b>Anhang Einzelteilchenspektroskopie an Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs</b>	<b>C-123</b>
<b>D</b>	<b>Anhang SiGe-Oxid-Nanopulver</b>	<b>D-127</b>



# KAPITEL I

---

## Einleitung

---

Im Jahr 2011 ist der Begriff „nano“ (griech. *nanos*: Zwerg) als Präfix für moderne und zukunftsorientierte Wissenschaft nicht mehr wegzudenken und das Trendwort *Nanotechnologie* gesellschaftlich etabliert. Zweifelsfrei bilden dabei in der heutigen Grundlagenforschung die Cluster- und Oberflächenphysik, deren Prozesse sich auf der Nanometer-Skala abspielen ( $1\text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9}\text{ m}$ ), einen elementaren Bestandteil. Die Begründung des *Nano*-Zeitalters kann in dem 1959 gehaltenen Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ von Richard P. Feynman gesehen werden [1]. Dieser gibt einen faszinierenden Ein- als auch Ausblick, welch immenses Potential die Manipulation und Kontrolle von Strukturen und Objekten auf atomarer und molekularer Ebene birgt. Mit Beginn der 1980er Jahre und der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops [2] rücken die neuartigen Eigenschaften der diversen Nanostrukturen mehr und mehr in den Fokus und rufen seitdem ein breites Interesse in Forschung und Entwicklung hervor.

Große Bedeutung kommt dabei der Halbleiter-Nanotechnologie zu. Aktuelle Computerchips werden bereits mit nur noch 32 nm breiten Strukturen hergestellt. Basierend auf der heutigen siliziumorientierten Prozessortechnologie wird für die lithographische Fertigung von Bauelementen mit Strukturgrößen kleiner 10 nm eine physikalische Grenze erreicht werden. Zudem unterliegen Strukturen in diesen Dimensionen Quantisierungseffekten, die sich merklich auf die elektronischen und optischen Eigenschaften auswirken und somit nicht mehr vernachlässigt werden können.

Insbesondere Silizium zeigt in nanostrukturierter Form physikalische Eigenschaften, die der bisher bekannten Natur von Silizium als indirektem Halbleiter widersprechen. 1990 wurde erstmals sichtbare, effiziente Photolumineszenz (PL) von porösem, nanostrukturisiertem Silizium bei Raumtemperatur beobachtet [3, 4]. Dies und die bisher untergeordnete Rolle Siliziums als möglicher effizienter Emittter im sichtbaren Spektralbereich führten zu einer unübersichtlich großen Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema. Dabei haben sich zwei Modelle, die die Beobachtungen sehr gut wiedergeben, hervor getan. Zum einen, basierend auf dem Modell des „Quantum Confinement“ (QC), wird die PL dem strahlenden

Übergang eines Exzitons vom Leitungs- ins Valenzband zugeschrieben. Und zum anderen, basierend auf dem Oberflächenzustandsmodell, findet die strahlende Rekombination an Defektzentren auf der Partikeloberfläche statt. Eine eindeutige Zuordnung wird jedoch durch den Umstand erschwert, dass das emittierte Licht bei Silizium in beiden Modellen den gleichen spektralen Bereich abdeckt. Ungeachtet des Ursprungs der Lumineszenz umfassen die potentiellen Anwendungsbereiche ein weites Spektrum. Denkbar ist eine Kombination von optischen und elektronischen Schaltkreisen auf Si-Basis und somit die Etablierung von nanostrukturiertem Silizium als Lichtverstärker oder als optisches Verbindungselement [5, 6]. Aktuell wird im Bereich der regenerativen Energien nanoskaliges Silizium für Solarzellen [7] sowie zur Herstellung von Wasserstoff in Betracht gezogen [8].

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden nanoskopischen Strukturen sind Silizium-Nanokristalle (Si NCs, engl. *silicon nanocrystals*), bestehend aus einem kristallinen Si-Kern umgeben von einer amorphen Oxidschicht [9, 10], und amorphe Siliziumdioxid-Nanoteilchen (SiO<sub>2</sub> NPs, engl. *silicon dioxid nanoparticles*) [11]. Mit Nanokristallen bzw. -teilchen sind zumeist sphärische Partikel gemeint, deren Durchmesser sich von 1 nm bis etwa 100 nm erstrecken kann. Das entspricht einer Anzahl von  $10^3$  bis  $10^8$  Atomen pro Partikel. Bei Silizium-Nanokristallen liegt der interessante Bereich bei Partikeldurchmessern kleiner 10 nm. Hierfür wird gleichbedeutend der Begriff Quantenpunkte (QDs, engl. *quantum dots*) verwendet. QDs sind quasi 0-dimensionale Strukturen, die eine räumliche Einschränkung der Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen aufweisen. Es ist zu beachten, dass beim Übergang vom Volumenmaterial zu Nanostrukturen nicht nur Quantisierungseffekte (QC), wie zum Beispiel die Diskretisierung der elektronischen Zustände (und damit einhergehend erlaubte optische Übergänge), auftreten, sondern auch der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit signifikant zunimmt. Das wachsende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis hat zur Folge, dass bei einem Si-Nanokristall mit beispielsweise 4 nm Durchmesser etwa 25 % aller Siliziumatome an Oberflächenbindungen beteiligt sind [12]. Zudem ergibt sich aus der Individualität eines jeden Nanoteilchens, bezogen auf Form und Größe, eine gewisse Bandbreite an Oberflächeneigenschaften.

Diese Variation der morphologischen und optischen Eigenschaften ruft in zunehmendem Maße steigendes Interesse an Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs für biologische und biomedizinische Anwendungen hervor. Starke Intensität, hohe Photo- und Biostabilität sowie die Eigenschaft, durch Größenvariation der Nanopartikel, die Emissionsenergie beeinflussen zu können, machen Silizium zu einer interessanten Alternative gegenüber organischen Farbstoffen, die zur Zeit zur Markierung von biologischen Materialien verwendet werden [13, 14]. Im Vergleich zu anderen Halbleiterquantenpunkten ergibt sich aus der atoxischen Wirkung von Si-Nanoteilchen in biologischen Umgebungen die Möglichkeit, in wesentlich kleinere Dimensionen vorzudringen. Eine fehlende Ummantelung aus mehreren Schichten, wie sie zum Beispiel bei den bisher intensiv untersuchten CdSe-Quantenpunkten [15–18] notwendig ist, um eine höhere Biostabilität zu gewährleisten und deren toxische Wirkung zu verringern, führt zu sehr kleinen individuellen Nanoteilchen auf Siliziumbasis, die

es erlauben, Prozesse auf zellulärer Ebene zu beobachten. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass, neben der möglichen Verwendung als Kontrastmittel für biomedizinische Bildgebungsverfahren, nanokristallines Si auch zur photodynamischen Therapie von Krebs eingesetzt werden kann [19].

Trotz der zahlreichen Publikationen über Silizium-Nanostrukturen ist bisher die Anzahl an Veröffentlichungen über Untersuchungen an einzelnen, isolierten Si-Partikeln überschaubar [20–27]. Für einen effektiven und kontrollierten Einsatz von Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs, beispielsweise als Fluoreszenzmarker, ist es notwendig, die zu Grunde liegenden Prozesse der Lichtemission an isolierten, freistehenden Nanopartikeln zu untersuchen sowie charakteristische Größen zu verstehen. Jene Größen sind die spektrale Breite und die Fluoreszenzlebensdauer eines individuellen Partikels. Aber auch das dynamische Verhalten unter kontinuierlicher Anregung, d. h. spektrale Diffusion und der Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand (engl. *blinking* oder *fluorescence intermittency*), sowie die Abhängigkeit von der lokalen Umgebung zählen dazu. Spektral- und zeitaufgelöste optische Spektroskopie und die abbildende Darstellung einzelner Si-Nanoteilchen fordern daher die Notwendigkeit einer Punktbeleuchtung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich sowie eine ausreichend hohe Detektionsempfindlichkeit. Eine Technik, die geschickt die beugungsbedingten Grenzen der Fokussierung herabsetzt, die eine sehr gute Nachweisempfindlichkeit mit einer hohen räumlichen Auflösung kombiniert und die mittlerweile im Bereich der Einzelmolekülspektroskopie als Standardmethode gilt [28], ist die Laserkonfokalmikroskopie. Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen Lichtquellen zeigen sich in einem gesteigerten lateralen Auflösungsvermögen sowie in einer sehr hohen axialen Auflösung. Zudem ist ein hoher Kontrast durch ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, resultierend aus einem sehr kleinen Detektionsvolumen, möglich. Gerade der hohe Kontrast erleichtert die Detektion einzelner Si NCs, die mit einer Fluoreszenzlebensdauer im  $\mu\text{s}$ -Bereich [29–31] eine eher geringe Emissionsrate aufweisen.

Ein Weg, das langsame Abklingen der Photolumineszenz der Si NCs zu beschleunigen, ist die Inkorporation von Germanium. *Ab initio*-Berechnungen der elektronischen Bandstruktur, bei denen die optischen und strukturellen Eigenschaften von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristallen in Abhängigkeit vom Germaniumgehalt untersucht wurden, ergeben eine exponentielle Abnahme der strahlenden Lebensdauer mit zunehmenden Ge-Anteil [32–34]. Eine Steigerung der Rekombinationsrate ermöglicht eine effizientere Anregung der Quantenpunkte. Die Verringerung der Lebensdauer führt dazu, dass die notwendige Bestrahlungszeit, zum Beispiel in biologischer Umgebung, verkürzt werden kann.

Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen bezüglich struktureller und optischer Eigenschaften reiner Ge-Nanokristalle und Si/Ge-Mischkristalle sind hauptsächlich für Nanopartikel zu finden, die in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix eingebettet sind. Die Herstellung basiert zumeist auf der Implantation von Si- und Ge-Ionen in SiO<sub>2</sub> sowie auf der Co-Sputter-Methode von Si und Ge und SiO<sub>2</sub> [35–40]. Bei diesen Verfahren ist ein nachträglicher

Temperungsprozess der nichtstöchiometrischen  $\text{SiO}_2$ -Schichten bei hohen Temperaturen notwendig, um die Bildung sphärischer Nanokristalle zu aktivieren.

In [35] werden durch rf-Co-Sputtern von Ge und  $\text{SiO}_2$  und anschließendem Tempern bei 800 °C reine Ge NCs mit Partikelgrößen zwischen 0.9 und 5.3 nm hergestellt, die eine Größenabhängigkeit der Lumineszenz im nahen Infrarot sowie eine deutliche Zunahme der PL-Intensität mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser zeigen. Hier wird die PL der exzitonischen Rekombination im Ge-Kristall zugeschrieben (QC-PL). Die deutliche Zunahme der PL-Intensität wird mit der Dominanz direkter Band-zu-Band-Übergänge in den Ge NCs begründet [36].

Bei Mischnanokristallen sind die optischen Eigenschaften eine Funktion der Zusammensetzung (Anteil an Ge) und der Teilchengröße. Studien an  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs in einer Oxidmatrix zeigen eine Rotverschiebung des PL-Maximums einhergehend mit einer deutlichen Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustands mit zunehmendem Ge-Gehalt [38, 41]. Neben der strahlenden Rekombination von Exzitonen sind in den Ge NCs und  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs auch Defekte in der Grenzfläche zwischen Kern und Hülle aktiv, die zu sichtbarer PL führen [37, 40, 42].

Gegenstand der Arbeit ist zum einen die Synthese und Präparation hochreiner Si-Nanokristalle sowie amorpher  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen für die konfokale Mikroskopie. Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften einzelner Si NCs und  $\text{SiO}_2$  NPs soll klären, inwieweit der Ursprung der PL auf den Quantum-Confinement-Effekt oder auf Defekte in der  $\text{SiO}_2$ -Hülle zurückgeführt werden kann. Zum anderen liegt der Fokus auf der Synthese von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristallen durch laserinduzierte Pyrolyse von Silan und German. Hier sollen neben der strukturellen Analyse die optischen Eigenschaften der Nanokristalle durch spektral aufgelöste und zeitaufgelöste Spektroskopie in Abhängigkeit vom Germaniumgehalt untersucht werden. Weiterhin sollen, basierend auf den Ergebnissen für reine  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen [11],  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle in Wasser vollständig oxidiert werden und deren Photolumineszenzeigenschaften sowie der Einfluss des Germaniums auf das Oxidationsverhalten studiert werden. Zudem wird das SiGe-Oxid-Nanopulver – in Analogie zu den bereits erwähnten durch Implantation bzw. Co-Sputtern von Silizium und Germanium erzeugten nichtstöchiometrischen  $\text{SiO}_2$ -Schichten – einem thermischen Temperprozess (400 °C bis 1000 °C) unterzogen.

# KAPITEL II

## Silizium-Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften von nanostrukturiertem Silizium näher betrachtet. Es werden wesentliche Aspekte der Photolumineszenz von Silizium- und Siliziumdioxid-Nanoteilchen erörtert, insbesondere der Effekt des Quantum-Confinements sowie der Einfluss der Partikeloberfläche. Weiterhin wird ein kurzer Einblick in die Herstellung von Silizium-Nanoteilchen mittels laserinduzierter Pyrolyse gegeben. Ausgehend vom Silizium-Festkörper soll mit den klassischen Merkmalen begonnen werden.

**Elementares Silizium** Silizium ist ein dunkelgraues, metallisch glänzendes Halbmetall, das am häufigsten in der Diamantstruktur kristallisiert. Dabei ist jedes Si-Atom auf Grund einer  $sp^3$ -Hybridisierung, d. h. die sechs Valenzorbitale der äußersten Schale des Grundzustandes mischen sich zu vier Hybridorbitalen, tetraedrisch gebunden. Bei der Diamantstruktur handelt es sich um zwei um ein Viertel der Raumdiagonale der Einheitszelle verschobene, kubisch flächenzentrierte Bravais-Gitter. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt 0.357 nm [44]. Anhand der Bandstruktur von Silizium, welche in Abbildung 2.1 dargestellt ist, kann man erkennen, dass es sich hier um einen indirekten Elementhalbleiter handelt.



**Abbildung 2.1** Bandstruktur von Silizium (links) und Brillouin-Zone des fcc-Gitters im reziproken Raum (rechts) [43].

Das Maximum des Valenzbandes befindet sich, wie bei allen Halbleitern, im  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone. Das Minimum des Leitungsbandes jedoch liegt nahe des X-Punktes entlang der  $[100]$ -Richtung (sechs äquivalente Minima) [45]. Die Bandlücke für Silizium beträgt 1.11 eV bei 300 K und 1.17 eV bei 0 K [46].

Anders als bei den Verbindungshalbleitern, wie zum Beispiel GaAs als III-V-Halbleiter oder CdSe als II-VI-Halbleiter mit direkter Bandlücke und damit effizienter Photolumineszenz, besitzt Silizium schlechte Emissionseigenschaften, da eine sofortige Rekombination durch die „räumliche“ Trennung von Elektronen und Löchern im Impulsraum erschwert ist. Bei optischen Übergängen müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Deshalb findet eine Rekombination nur unter Beteiligung eines Phonons bzw. Elektron-Phonon-Streuprozesses statt. Zu den möglichen Gitterschwingungen gehören die transversal-optische Mode (TO), die longitudinal-optische Mode (LO) und die transversal-akustische Mode (TA) [47]. Die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission im makroskopischen Silizium ist sehr gering. Die Rekombination über Defekte, zumeist freie Bindungen am Silizium (DB, engl. *dangling bond*), ist hier dominierend, d. h. der Übergang vom Leitungsband ins Valenzband erfolgt strahlungslos über lokalisierte Zustände in der Bandlücke.

## 2.1 Si-Nanokristalle

Eine höhere Effizienz in der Emission von Licht in Silizium ist möglich, wenn die Einschränkungen auf Grund der indirekten Bandlücke überwunden werden. Eine räumliche Begrenzung der Ladungsträger bewirkt, entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation, einen stärkeren Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch im Impulsraum, was direkte optische Übergänge ohne Phononenbeteiligung erlaubt. Ein weiterer Punkt sind die nicht-strahlenden Übergänge, die sich durch Passivierung der freien Oberflächenbindungen eliminieren lassen. Die Absättigung erfolgt im Fall der (natürlich) oxidierten Si NCs im Wesentlichen durch Sauerstoff. Es bildet sich eine Oxidhülle, die den kristallinen Si-Kern umschließt. Bedingt durch die verschiedenen Bandlückenenergien –  $\text{SiO}_2$  hat eine Bandlücke von 8.8 eV [48] – bildet sich ein Potentialtopf mit ca. 3.5 eV großen Potentialbarrieren aus [49].

Silizium-Nanokristalle sind quasi-nulldimensionale Halbleiter (Quantenpunkte). Wenn die Abmessungen der QDs bzw. des Potentialtopfs im Bereich des Bohrschen Radius  $a$  des freien Exzitons ( $a_{\text{Si}} = 4.3 \text{ nm}$  [50]) liegen, sind merkliche Auswirkungen auf die Bandstruktur und Zustandsdichte durch die räumliche Beschränkung der Ladungsträger in einem Quantenpunkt zu verzeichnen. Diese werden mit dem Modell des Quantum-Confinements (QC) beschrieben [51].

**Quantum-Confinement** Zur theoretischen Betrachtung des QC-Modells existiert mittlerweile eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen. Ein kurzer Überblick sowie eine detaillierte Herleitung der nachfolgend aufgeführten Abhängigkeiten ist im Anhang A.1.1 zu finden.

Charakteristisch für das Quantum-Confinement ist die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Teilchengröße. Eine einfache Beschreibung basiert auf der Effektive-Massen-Näherung (EMA, engl. *effective mass approximation*). Hier werden sphärische Teilchen, parabolische Energiebänder sowie unendlich hohe Potentialwälle angenommen und der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung wird vernachlässigt. Ein Silizium-Nanokristall entspricht in erster Näherung dem Modell des kugelsymmetrischen Potentialtopfes (Durchmesser  $d = 2R$ ). Ausgehend von den Wellenfunktionen  $\Psi_{e,h}$  des Elektrons bzw. Lochs, bezogen auf das Leitungs- bzw. Valenzband, müssen diese die Schrödinger-Gleichung erfüllen. Lösungen für die Wellenfunktionen innerhalb des kugelsymmetrischen Potentialtopfes ergeben sich, unter Berücksichtigung der Randbedingung ( $\Psi_{e,h}(\vec{r}) = 0$  für  $r = R$ ), aus sphärischen Besselfunktionen und Kugelflächenfunktionen. Aus der Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung ergibt sich für die Bandlückenenergie  $E(d)$  sphärischer Si-Nanokristalle folgende Abhängigkeit von der Partikelgröße  $d$ :

$$E(d) = E_e - E_h = E_g + E_{\text{conf}} = E_g + \frac{h^2}{2m_{\text{red}}d^2} . \quad (2.1)$$

Dabei sind  $E_e$  und  $E_h$  die Energie des Elektrons bzw. Lochs,  $E_g$  ist die Bandlückenenergie des Festkörpers und  $m_{\text{red}} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  ist die reduzierte Masse mit den effektiven Massen des Elektrons  $m_e$  und Lochs  $m_h$ .

Die reziproke Abhängigkeit der Energie vom Quadrat des Durchmessers des Potentialtopfes zeigt, dass mit der Reduzierung der Teilchengröße eine Aufweitung der Bandlücke verbunden ist. Für den Fall endlich hoher Potentialbarrieren, wie es für Si NCs der Fall ist, ist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Quantentopfes gegeben, da die evaneszenten Wellen exponentiell abklingen.

Faktoren wie zum Beispiel die Anisotropie, die Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Oberflächeneffekte sind in diesem Modell nicht berücksichtigt, was, im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen, eine Abweichung der mit der EMA-Methode ermittelten Werte für  $E(d)$  zu niedrigeren Energien erklärt [52].

Eine genauere Korrelation zwischen der Bandlückenenergie  $E$  und dem Durchmesser  $d$  für sphärische Si-Nanoteilchen liefert ein numerisches Berechnungsverfahren unter Verwendung der LCAO-Methode (LCAO, engl. *linear combination of atomic orbitals*) [50]. Unter der Annahme einer vollständigen Absättigung der freien Oberflächenbindungen mit Wasserstoffatomen werden die Si-Atome durch s- und p-Orbitale und die H-Atome durch s-Orbitale repräsentiert. Die Energie  $E_e$  eines einzelnen Elektrons sowie dessen Wellenfunktion  $\Psi$  wird durch Lösen der Gleichung  $(H - E_e S)\Psi = 0$  berechnet. Dabei ist  $H$  die Hamilton-Matrix und  $S$  die Überlappungsmatrix, die unter Verwendung empirischer Parameter mit Wechselwirkungen bis hin zum dritten Nachbarn in der Basis der Atomorbitale entwickelt werden. Basierend auf der Gitterstruktur sowie der Gitterkonstanten des

Festkörpers und unter Vernachlässigung der H-H-Wechselwirkung sowie des Spins folgt für die Bandlückenenergie [50,53–55]

$$E(d) = E_g + \frac{3.73}{d^{1.39}}. \quad (2.2)$$

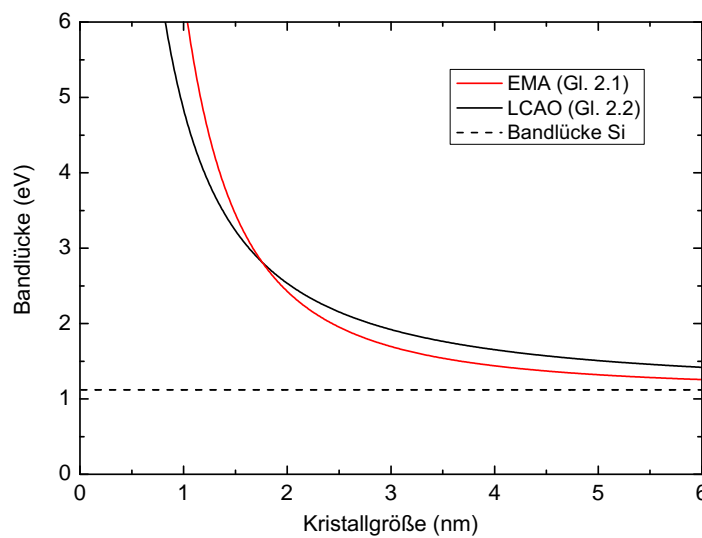
Aus Gleichung 2.2 folgt unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch [50]

$$E(d) = E_g + \frac{3.73}{d^{1.39}} - \frac{3.572e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d}. \quad (2.3)$$

Hier und in Gleichung 2.2 sind  $d$  in nm und  $E(d)$  sowie  $E_g$  in eV anzugeben. Grenzen dieser Methoden zeigen sich bei sehr kleinen Clustern ( $< 2$  nm) wegen starker struktureller Deformationen und dem zunehmenden Einfluss von Grenz- bzw. Oberflächeneffekten [51,56].

Ein weiterer Aspekt des QCs ist die Auswirkung der Heisenbergschen Unschärferelation. Die räumliche Beschränkung führt, nach  $\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ , zu einer Delokalisierung der Ladungsträger im Impulsraum. Die Zunahme der Unschärfe im  $k$ -Raum bewirkt einen größeren Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch (siehe Abbildung A.1 im Anhang A) und damit eine Zunahme der Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombinationsprozesse. Es steigt zum einen die Zahl geeigneter Phononen für einen phonon-assistierten optischen Übergang und zum anderen, für hinreichend kleine Si NCs, die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Rekombination (Null-Phonon-Übergänge in quasi-direkten Halbleitern).

Im Gegensatz zum Festkörper, wo Defekte einen relativ ausgedehnten Einfangbereich (engl. *capture volume*) für Ladungsträger aufweisen, ist durch das Ausbilden individueller



**Abbildung 2.2** Bandlückenenergie in Abhängigkeit vom Durchmesser der Nanokristalle für Gleichung 2.1 und 2.2. Die effektiven Massen von Elektron und Loch in einem quantisierten System sind in [52] mit  $m_e = 0.19m_0$  bzw.  $m_h = 0.286m_0$  angegeben, wobei  $m_0$  die Elektronenmasse ist.



Nanokristalle der räumliche Einflussbereich von Defekten auf den Quantenpunkt selber beschränkt (siehe Abbildung A.2 im Anhang A). Bei identischer Defektdichte verringert sich somit das effektive Einfangvolumen [57]. Zudem nimmt die Anzahl von Defekten und damit die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Rekombination über diese mit kleiner werdenden Kerndurchmessern ab. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit für defektfreie Nanokristalle einhergehend mit einer deutlichen Zunahme der PL-Effizienz.

## 2.2 Die Si/SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Grenzschicht

Einen kritischen aber zugleich notwendigen Bestandteil für QC-PL stellt die nativ immer vorhandene Siliumoxidschicht (SiO<sub>x</sub> mit  $1 < x < 2$ ) der Si-Nanokristalle dar. Die in der Gasphase hergestellten Si NCs besitzen zunächst keine äußere (passivierende) Oxidhülle und weisen an ihrer Oberfläche freie Bindungen ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) auf, die als nicht-strahlende Rekombinationszentren sichtbare PL wirkungsvoll unterdrücken. Theoretische Rechnungen zeigen, dass für wasserstoffpassivierte Si NCs mit einem Durchmesser  $\geq 2$  nm bereits eine freie Bindung an der Partikeloberfläche genügt, um die Lumineszenz zu unterdrücken [58].

Effiziente PL (im Modell des QCs) zeigt sich erst nach vollständiger Passivierung der freien Oberflächenbindungen. Die Absättigung der freien Bindungen erfolgt durch Oxidation an Luft mit Sauerstoff. Das Wachsen der Oxidhülle ist ein selbstlimitierender, natürlicher Prozess, der auf der einen Seite zu einer Blauverschiebung der QC-PL sowie zu einer Verbreiterung der PL-Emissionsbande führt. Ersteres wird durch die Reduktion des Kerndurchmessers hervorgerufen und zweiteres durch eine verschieden schnelle Oxidation der individuellen Nanokristalle [59, 60]. Auf der anderen Seite aber gewinnt die substöchiometrische SiO<sub>x</sub>-Grenzschicht (Si/SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Übergang) mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser zunehmend an Bedeutung, und der Einfluss der Grenzflächenbeschaffenheit bzw. Oberflächenbeschaffenheit auf die PL-Eigenschaften ist nicht mehr zu vernachlässigen. Dies ist eine Konsequenz des wachsenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Gerade bei den sehr kleinen Si-Nanokristallen ( $< 2.7$  nm) liegen mehr als 70 % der Si-Atome in der Grenzschicht, was in Verbindung mit einer zunehmenden Grenzflächenspannung zum Aufbrechen von  $-\text{Si}-\text{Si}-$  und  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  Bindungen führt. Eine aus der Deformation resultierende Unordnung in der Grenzschicht bewirkt eine Reduzierung der Bandlückenenergie durch lokalisierte Zustände nahe der Bandkanten [61]. Nach [62, 63] bilden sich am wahrscheinlichsten  $=\text{Si}=\text{O}$ -Doppelbindungen, da diese eine geringe Deformationsenergie aufweisen und zudem zwei Dangling Bonds absättigen. Diese lokalisierten Defektzentren bilden stabile elektronische Zustände in der Bandlücke der Nanokristalle, an denen die Rekombination der Ladungsträger unabhängig von der zunehmenden Aufweitung der Bandlücke stattfindet. Die Emissionsenergie ist dadurch (im Bild des QCs) auf etwa 2.1 eV limitiert [64]. Aus weiteren theoretischen Rechnungen [65] geht hervor, dass dieser Effekt durch die Anzahl an vorhandenen Sauerstoff-Doppelbindungen beeinflusst wird und durch lokale Störungen der  $\text{sp}^3$ -Bindungsstruktur an der Oberfläche bedingt ist.

Die Absorption findet somit zwar im kristallinen Bereich des Nanoteilchens statt, die PL-Mechanismen werden aber immer weniger vom Si-Cluster selbst bestimmt sondern hängen verstärkt von der wachsenden SiO<sub>2</sub>-Schicht ab [66–68]. Berücksichtigt man die Tatsache, dass es sich in dieser Arbeit um „freie“ Si NCs mit einer dünnen Oxidschicht (10 % des Durchmessers [9]) handelt, und bezieht man aktuelle *ab initio*-Berechnungen [69] zu Bindungsenergien und elektronischen Eigenschaften der nicht-planaren Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche von Si-Nanokristallen eingebettet in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix ein, stellt vermutlich die gesamte Oxidhülle einen substöchiometrischen Übergangsbereich dar, was die Wichtigkeit der SiO<sub>x</sub>-Grenzfläche für die optischen Eigenschaften der Si NCs unterstreicht.

Wie bereits einleitend erwähnt, ist der Emissionsbereich, der durch QC-PL möglich ist, mit den Fluoreszenzbanden des amorphen Siliziumdioxids überlagert. Die Bandbreite vom UV- bis in den nahen IR-Bereich (~350 nm bis ~1250 nm) ergibt sich aus Rekombinationsmechanismen an diversen Defekten im SiO<sub>x</sub>-Netzwerk. Dazu zählen Zentren mit nicht-brückenbildendem Sauerstoff (NBOHCs, engl. *nonbridging oxygen hole centers*) mit einer breiten PL-Bande bei 1.9 eV [11, 70–73], mit Wasserstoff passivierte Dangling Bonds, die eine breite Emissionsbande im grünen Spektralbereich (2.35 eV) aufweisen [74] und Sauerstoffvakanz (ODCs, engl. *oxygen deficiency centers*) mit einem Maximum der PL bei 2.7 eV [75–78]. Eine weiterreichende Abhandlung und Übersicht über mögliche Defekte ist in [79, 80] zu finden.

Eine experimentelle Unterscheidung beider PL-Mechanismen wird zudem durch die Tatsache erschwert, dass die aus der Grenzschicht stammende PL ebenfalls eine Abhängigkeit von der Partikelgröße zeigt [61, 65, 81, 82].

## 2.3 Synthese von Nanoteilchen

Zur Herstellung von Silizium-Nanostrukturen existiert mittlerweile eine Vielzahl an Techniken. Eine einfache Methode ist das elektrochemische Ätzen von Si-Wafern [3, 4], bei der man poröses Silizium in nanostrukturierter Form erhält. Poröses Silizium weist neben sphärischen Si NCs allerdings weitere Nanostrukturen auf und ist in seiner chemischen Oberflächenbeschaffenheit meist nicht gut definiert. Die chemische Dissoziation von Siliziumwasserstoffen ist eine Methode, die es erlaubt, wohldefinierte, nanokristalline Strukturen reproduzierbar herzustellen. Hier ist die laserinduzierte Pyrolyse von Silan (SiH<sub>4</sub>) in einem Gasströmungsreaktor zu nennen. Durch Kondensation aus der Gasphase bilden sich sphärische, einkristalline Si-Nanoteilchen, die keine chemischen oder thermischen Folgebehandlungen benötigen, um sichtbare Photolumineszenz zu zeigen [9, 10, 59, 83].

Weitere Techniken sind beispielsweise die Erzeugung von Si NCs durch Femtosekunden-Laserablation im Vakuum [84], die Implantation von Si-Ionen in SiO<sub>2</sub> [37, 85], Plasmagasphasenabscheidung [86] und das Co-Sputtern von Si und SiO<sub>2</sub> [87]. Bei den drei zuletzt genannten Verfahren ist ein nachträglicher Temperungsprozess der nichtstöchiometrischen Schich-

ten aus  $\text{SiO}_2$  bei hohen Temperaturen notwendig. Durch Phasenseparation und Ostwald-Reifung bilden sich sphärische Si NCs eingebettet in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix.

**Gasphasenkondensation** Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Verfahren zur Synthese von Si NCs bzw.  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs ist die Laserpyrolyse von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und/oder German ( $\text{GeH}_4$ ). Die Bedingung, die als Ausgangspunkt zur Gasphasenkondensation vorhanden sein muss, ist für gewöhnlich eine Übersättigung der Gasphase, d. h. es muss ein thermodynamisch instabiler Zustand vorliegen. Dieser wird durch thermische Dissoziation der Reaktionsgase ( $\text{SiH}_4$  und/oder  $\text{GeH}_4$ ) erreicht. Das instabile System ist bestrebt, bedingt durch die freie Enthalpie, die ihr Minimum im thermodynamischen Gleichgewicht hat, diesen Zustand durch Übergang in die kondensierte Phase abzubauen.

Wenn der Grad der Übersättigung hoch genug ist, setzt der Bildungs- und Wachstumsprozess der noch flüssigen Nanopartikel durch homogene Nukleation und Koagulation ein. Dabei ist die Nukleation der Prozess, bei dem die Partikelbildung (Keimbildung) aus der Gasphase des dissoziierten Ausgangsmaterials erfolgt. Nach Einsetzen der Keimbildung kann das Partikelwachstum durch Abbau der noch bestehenden Übersättigung durch weitere Kondensation der Spezies an den Keimen und durch Koagulation, d. h. Partikelwachstum in der flüssigen Phase durch Stöße, erfolgen. Das Anwachsen der Teilchengröße bzw. eine anhaltende Keimbildung wird dabei über die Temperatur bestimmt. Um möglichst kleine, individuelle, nicht-agglomerierte Nanopartikel zu erzeugen, muss die Keimbildungsdichte sehr hoch sein und die Wachstumsrate sehr gering. Dies wird durch starke Übersättigung und kurze Kondensationszeiten erreicht.

Diese hohen Anforderungen können mit Hilfe eines (gepulsten) Lasers erfüllt werden, was zu einem effektiven Einsatz des Lasers in der Gasphasenkondensation geführt hat. Neben sehr guter räumlicher Kohärenz, Monochromasie und der Möglichkeit der Erzeugung extrem kurzer und exakt definierter Pulse lässt sich die Laserstrahlung extrem stark fokussieren, was zu sehr hohen Leistungsdichten bzw. hohen Temperaturen ( $\geq 1300$  K) führt und zur Ausbildung einer räumlich scharf definierten Reaktionszone. Verbunden damit ist ein steiler Temperaturgradient, was ein rapides Abkühlen der kondensierten Partikel zu festen Nanokristallen gewährleistet. Da es sich um eine wandfreie Reaktion handelt, entsteht bei der Pyrolyse von Silan nur Wasserstoff als einziges Nebenprodukt, was zudem eine hohe Reinheit der Nanokristalle garantiert.

**Laserpyrolyse von Silan und German** Eine durch Laserstrahlung induzierte pyrolytische Reaktion ist ein thermisch aktivierter Prozess, der wiederum einen chemischen Prozess aktivieren bzw. seine Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen kann. Die in der Laserpyrolyse verwendeten Gase weisen die zur Teilchenbildung notwendigen Atome als elementare Bestandteile in ihrer Molekülstruktur auf. Um die Bindungen innerhalb des Moleküls aufzubrechen, ist es erforderlich, Energie zuzuführen. Für die Dissoziation von Silan zu Silizium und molekularem Wasserstoff wird ein  $\text{CO}_2$ -Laser verwendet, da hier die Absorption der Energie des Lasers direkt erfolgt.

Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) ist mit vier tetraedrisch gebundenen Wasserstoffatomen der einfachste Vertreter der Siliziumwasserstoffe.  $\text{SiH}_4$  ist ein farbloses, giftiges, an der Luft selbstentzündliches Gas und zeigt die stärkste Absorption für die 10P(20)-Linie des  $\text{CO}_2$ -Lasers. Die 10P(20)-Linie entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 10.591 \text{ } \mu\text{m}$  bzw. einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu}_{10\text{P}(20)} = 944.19 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt zwischen den Schwingungs-Rotations-Banden  $\tilde{\nu}_4 = 913.3 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_2 = 972.1 \text{ cm}^{-1}$ , wo ein resonanter Übergang nahe der  $\tilde{\nu}_{10\text{P}(20)}$  zu verzeichnen ist [88–90].

Die Größe der Nanokristalle lässt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen gezielt und reproduzierbar einstellen. Bestimmende Faktoren sind die Gasflussrate, die Position des Laserfokus und dessen Intensität sowie der Druck innerhalb des Gasflussreaktors [91–93]. Zudem ist das Absorptionsverhalten von Silan vom vorherrschenden Druck stark abhängig. Bei Drücken, die höher als 50 mbar liegen, erfolgt eine adiabatische Temperaturerhöhung des  $\text{SiH}_4$ -Moleküls bis zur Dissoziationstemperatur [89].

Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ) ist der einfachste Vertreter der Germane und ist ein farbloses, giftiges und sehr reaktionsfreudiges, leicht zersetzliches Gas. Im Emissionsbereich des  $\text{CO}_2$ -Lasers weist  $\text{GeH}_4$  eine geringe Absorption auf. Die Schwingungs-Rotations-Bande  $\tilde{\nu}_2$  bei  $930.9 \text{ cm}^{-1}$  [94] liegt nahe der 10P(20)-Linie des  $\text{CO}_2$ -Lasers. Dennoch zeigt  $\text{GeH}_4$  in seinen Schwingungs-Rotations-Übergängen keine Übereinstimmung mit den Frequenzen des  $\text{CO}_2$ -Lasers und ist für die (nicht-fokussierte)  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlung transparent. Für ein  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ -Gemisch erfolgt die Dissoziation des Germans durch Thermalisierung. Das absorbierende Silan bewirkt eine Temperaturerhöhung des gesamten Systems. Über Stöße erfolgt der Energietransfer auf die Germanmoleküle. Die Temperaturerhöhung hat zudem eine Verbreiterung der Schwingungs-Rotations-Übergänge im  $\text{GeH}_4$ -Molekül zur Folge, die die direkte Absorption der  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlung ermöglicht [95, 96].

Die Synthese von Silizium- und Silizium/Germanium-Nanokristallen lässt sich durch die im Anhang A.2.1 aufgezeigten Gasphasenreaktionen beschreiben.

# KAPITEL III

---

## Experimentelles

---

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Herstellung und optischen Charakterisierung der Si- und  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle erläutert. In Verbindung mit einer Clusterstrahlapparatur können in Abhängigkeit von der gewählten Beschichtungsdauer Proben mit einer sehr geringen Teilchenkonzentration bis hin zu dünnen Schichten hergestellt werden. Des Weiteren wird auf die Synthese der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel eingegangen sowie auf die experimentellen Aufbauten zur spektral aufgelösten und zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie an dünnen Schichten und einzelnen Nanoteilchen. Zudem wird eine Besonderheit des Laserkonfokalmikroskops, die Verwendung so genannter höherer Lasermoden, herausgestellt.

### 3.1 Herstellung der Si- und $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle

#### 3.1.1 Gasströmungsreaktor

Die Dehydrierung von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und German ( $\text{GeH}_4$ ) in einem Gasströmungsreaktor wird durch die Strahlung eines Infrarotlasers induziert. Eine schematische Darstellung des einfachen Gasströmungsreaktors ist im Anhang B.1.1 zu finden. Der Reaktor besteht aus einem Aluminiumkreuzstück mit drei senkrecht zueinander stehenden Bohrungen mit jeweils 40 mm Durchmesser. Die Ein- und Auskopplung des Laserstrahls senkrecht zur Gaszuführung erfolgt durch NaCl-Fenster. Das Reaktionsgas wird durch ein Edelstahlröhrchen mit 3 mm Außendurchmesser in den Strömungsreaktor geleitet. Zur räumlichen Begrenzung des Reaktionsgases auf die Strömungsachse wird koaxial dazu Helium als inertes Confinement-Gas durch ein Röhrchen von 12 mm Außendurchmesser eingeleitet. Die räumliche Beschränkung des Gasflusses und die Fokussierung des Laserstrahls auf die Strömungsachse ermöglichen eine stabile und sehr genau lokalisierte Reaktionszone ohne Kontakt zu den Wänden des Reaktors. Auf Grund der kontaktfreien Synthese ist die laserinduzierte Pyrolyse ein Verfahren, bei dem unter hochreinen Bedingungen Si-Nanokristalle aus der Gasphase erzeugt werden. Sowohl die Reaktionsprodukte als auch die Edukte

werden auf der gegenüberliegenden Seite des Gaseinlasses durch ein konisch aufgeweitetes Rohr abgesaugt. In einem Filter, der sich in der Abpumpleitung (Drehschieberpumpe Leybold, Trivac D16B) befindet, werden die Nanoteilchen aufgefangen.

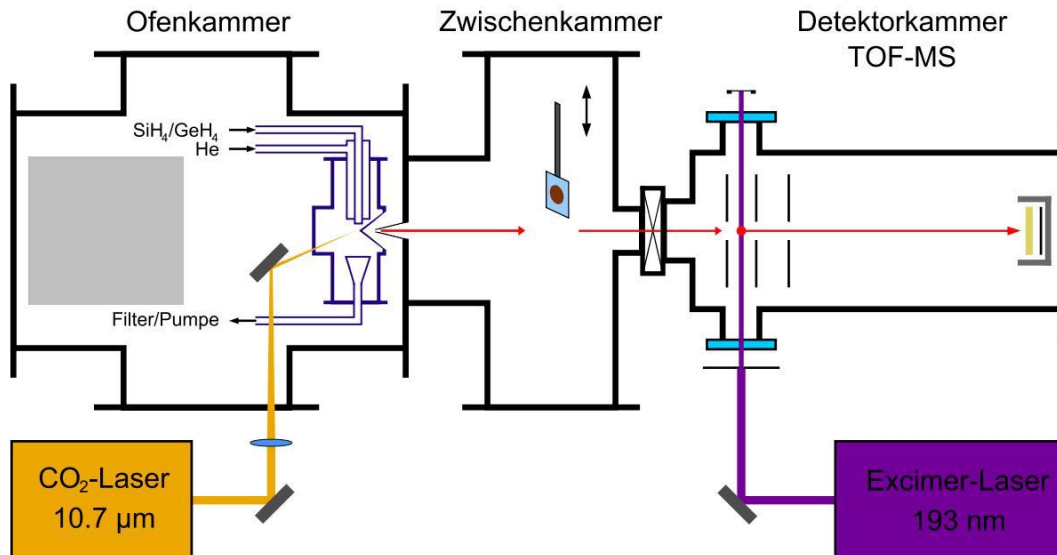
Silan und German sind hochentzündliche Gase und reagieren an Luft mit Sauerstoff. Für den Fall, dass die Reaktionsgase während der Pyrolyse nicht vollständig umgesetzt werden, ist zwischen Pumpe und Abgasleitung ein Edelstahlbehälter installiert, in dem durch Zuführung von komprimierter Luft eine kontrollierte Reaktion des nicht umgesetzten Gases stattfinden kann.

Zur Dissoziation der Reaktionsgase Silan und/oder German wird ein gepulster, linienabstimmbarer CO<sub>2</sub>-Laser (Firma Uranit, Modell URENCO-TEA ML 104, Repetitionsrate: 20 Hz, Pulsdauer: 200 ns) verwendet. Die Regulierung der Laserleistung erfolgt extern in einer 12 cm langen, mit Propylen gefüllten, wassergekühlten Absorptionszelle, in der der Propyldruck den Grad der Absorption bestimmt. Über Molybdän-Spiegel wird der Laserstrahl in den Strömungsreaktor eingekoppelt und mit einer Zinkselenid-Linse (Brennweite  $f = 250$  mm) auf die Strömungsachse unterhalb des Reaktionsgaseinlasses fokussiert.

Die Gasversorgung wird elektronisch mittels eines Gasflussmess- und Regelsystems der Firma MKS Instruments vom Typ 647BE gesteuert. Mit den unabhängig voneinander regelbaren Gasflussreglern wird der Durchfluss der Reaktionsgase Silan und German sowie der Durchfluss des inerten Gases Helium kontrolliert. Helium wird zusätzlich zur Spülung der NaCl-Fenster verwendet, wodurch eine Ablagerung von Reaktionsprodukten auf den Fenstern gering gehalten wird. Weiterhin wird über das Regelsystem MKS 647BE der Druck im Strömungsreaktor auf einem konstanten Wert gehalten. Dazu wird ein elektromagnetisches Ventil (MKS Instruments, 248AC) angesteuert, das in Verbindung mit dem kapazitiven Druckmessgerät Baratron 122A der Firma MKS in einem elektronischen Regelkreis integriert ist.

### 3.1.2 Clusterstrahlapparatur

Die Herstellung von ultradünnen Schichten sowie Proben zur konfokalen Mikroskopie erfolgte in einer Vakuumapparatur. Alle wesentlichen Komponenten des experimentellen Aufbaus sind in Abbildung 3.1 dargestellt. In die Ofenkammer ist ein Gasströmungsreaktor integriert, in dem die reinen Si und Si/Ge-Nanokristalle synthetisiert werden. Über eine konische Düse (mit einer Öffnung von 200  $\mu\text{m}$ ), die senkrecht zum Gasstrom und senkrecht zum fokussierten Laserstrahl in die bereits erwähnte Reaktionszone ragt, expandiert ein Teil der Nanoteilchen in das Vakuum der Ofenkammer. Über die Position des Fokuspunktes des Lasers relativ zur Spitze der konischen Düse kann bereits eine grobe Selektion in der Größe der Nanokristalle vorgenommen werden. Um ein Zusetzen der sehr kleinen Düsenöffnung mit Nanoteilchen zu vermeiden, wird ein Wolframdraht periodisch in die Düsenspitze eingeführt. Auf Grund des hohen Gasanfalls durch die kontinuierliche Düse erfolgt die Evakuierung der Ofenkammer dreistufig über eine Drehschieberpumpe (Alcatel 2063, 63  $\text{m}^3/\text{h}$ ),



**Abbildung 3.1** Schematisierte Skizze der dreistufigen Vakuumapparatur. In die Ofenkammer ist ein Gasströmungsreaktor integriert, in dem die Nanokristalle produziert werden. Über eine konische Düse und einen Skimmer expandiert ein Teil der synthetisierten Nanokristalle in die Zwischenkammer, wo die Beschichtung der Substrate erfolgt. Die Aufnahme der Flugzeitspektren erfolgt *in-situ* in der sich anschließenden Detektorkammer. Die photographische Aufnahme (als Inset in der Ofenkammer) zeigt die Reaktionszone („Pyrolyseflamme“) 2 bis 3 mm unterhalb des Gaseinlasses.

eine Wälzkolbenpumpe (Alcatel RSV 300) und eine Öldiffusionspumpe (Leybold DI 6000, 6000 l/s). Mit Gasanfall wird ein Druck von etwa  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar erreicht.

Der Clusterstrahl wird durch einen Strahlabschäler (engl. *skimmer*) von 1 mm Durchmesser beim Übergang von der Ofenkammer in die Zwischenkammer kollimiert. Mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Alcatel 2030) und einer Turbomolekularpumpe (Balzer TMU 520, 520 l/s) wird die Zwischenkammer auf etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar (unter Gasanfall) evakuiert. In der Zwischenkammer erfolgt die Beschichtung der Substrate. Über eine Schiebedurchführung kann ein Probenhalter, auf dem mehrere (verschiedene) Substrate angebracht sind, im Clusterstrahl positioniert werden. Hier beträgt der Strahldurchmesser etwa 7 - 8 mm.

Die Analyse des gepulsten Clusterstrahls erfolgt *in-situ* im Ultrahochvakuum in einem sich an die Zwischenkammer anschließenden Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS, engl. *time-of-flight mass spectrometer*). Eine Turbomolekularpumpe (TurboVac 361) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Leybold, Trivac D16B) erreicht ohne Gasanfall einen Druck von etwa  $9 \cdot 10^{-9}$  mbar und mit Gasanfall von etwa  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar. Mit Hilfe eines auf den Dissoziationslaser synchronisierten ArF-Excimer-Lasers (Lambda Physik, OptexPro,  $\lambda = 193$  nm) werden die Si-Cluster ionisiert und mittels Gitterelektroden in einem elektrischen Feld beschleunigt. Ein MSP-Detektor (engl. *micro sphere plate*) registriert die auftreffenden Ionen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Signalverarbeitung geschieht mit einem Vielkanalanalysator (EG&G, Turbo-MCS 914). Über den proportionalen Zusammenhang  $t \sim \sqrt{m}$  von Flugzeit  $t$  und Masse  $m$  kann aus den gemessenen Flugzeitspektren die im Clusterstrahl vorliegende Massenverteilung ermittelt werden und aus dieser die Größenverteilung (Partikel-

durchmesser). Grundlegendes zur Flugzeitmassenspektrometrie sowie wichtige Kennwerte zu dem in dieser Arbeit verwendeten TOF-MS vom Typ Wiley-McLaren sind im Anhang B.1.2 aufgeführt. Weitere Details sind in früheren Arbeiten zu finden [97,98].

## 3.2 Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, besitzen die in der Gasphase hergestellten Si NCs zunächst keine äußere (passivierende) Oxidhülle und weisen freie Oberflächenbindungen auf, die als nicht-strahlende Rekombinationszentren sichtbare PL wirkungsvoll unterdrücken. Erst mit der Zeit bildet sich durch Oxidation eine natürliche SiO<sub>2</sub>-Hülle. Nach vollständiger Passivierung (Tage bis Monate) zeigt das charakteristisch braune Siliziumpulver intensive, rote Lumineszenz unter UV-Bestrahlung.

Eine beschleunigte Oxidation kann durch Dispersion der Si NCs in Wasser erreicht werden. Dies führt dazu, dass die kristallinen Si-Partikel innerhalb einiger Stunden in amorphe SiO<sub>2</sub> NPs transformiert werden. Hier ist allerdings zu beachten, dass nun die PL-Emission nicht mehr über exzitonische Band-zu-Band-Rekombination erfolgt, sondern an Defektzuständen, deren Emissionsenergie ebenfalls im sichtbaren (roten) Spektralbereich liegt.

Die Synthese der Siliziumdioxid-Nanoteilchen basiert auf der Arbeit von Colder *et al.* [11]. Das auf einem Filter aufgefangene Si-Nanopulver (~10 mg) wird in 1 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser gegeben. Eine Zersetzung der Nanopartikelagglomerate in eine ultrafeine, trübe, braun-beige Dispersion wird durch eine zehnminütige Ultraschallbehandlung in einem Wasserbad (RK100H, Firma Bandelir Sonorex) erreicht. Nach einem Zeitraum von mindestens mehreren Stunden bis zu einigen Tagen stellt sich in dem geschlossenen Fläschchen eine transparente Lösung ein. Das Umschlagen in eine transparente Dispersion ist ein Indiz dafür, dass die kristallinen Si NCs komplett oxidiert sind. Daraufgehend wird das Glasfläschchen ohne Deckel mit einem Stück Aluminiumfolie locker abgedeckt und in einen einfachen, nicht-evakuierten Ofen auf 95°C aufgeheizt, um das gesamte Wasser zu verdampfen. Schließlich bleibt am Boden des Gefäßes ein weißes Pulver zurück, das bei UV-Anregung intensive, rot-orange Photolumineszenz zeigt. In Abbildung 3.2 wird das amorphe SiO<sub>2</sub>-Nanopulver unter Normallicht und unter UV-Beleuchtung gezeigt.

Aufnahmen der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (siehe ebenfalls Abbildung 3.2) belegen die amorphe Struktur des in dieser Arbeit untersuchten SiO<sub>2</sub>-Nanopulvers. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt 21 nm. Allerdings konnte die von Colder *et al.* [11] beschriebene hohle Struktur der Nanoteilchen nicht verifiziert werden. In [11] besteht das umgesetzte Pulver aus hohlen Nanokügelchen mit einem inneren bzw. äußeren Durchmesser von 9 bzw. 18 nm, wobei die ursprüngliche Größe der Si-Nanokristalle bei einem Durchmesser von etwa 13 nm lag. Die Gründe für das Ausbilden hohler Nanokügelchen werden in der Arbeit von Fan *et al.* [99] diskutiert. Für die Photolumineszenzeigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, spielt dies aber keine Rolle, da in beiden Fällen intensive, rot-orange PL zu beobachten ist.



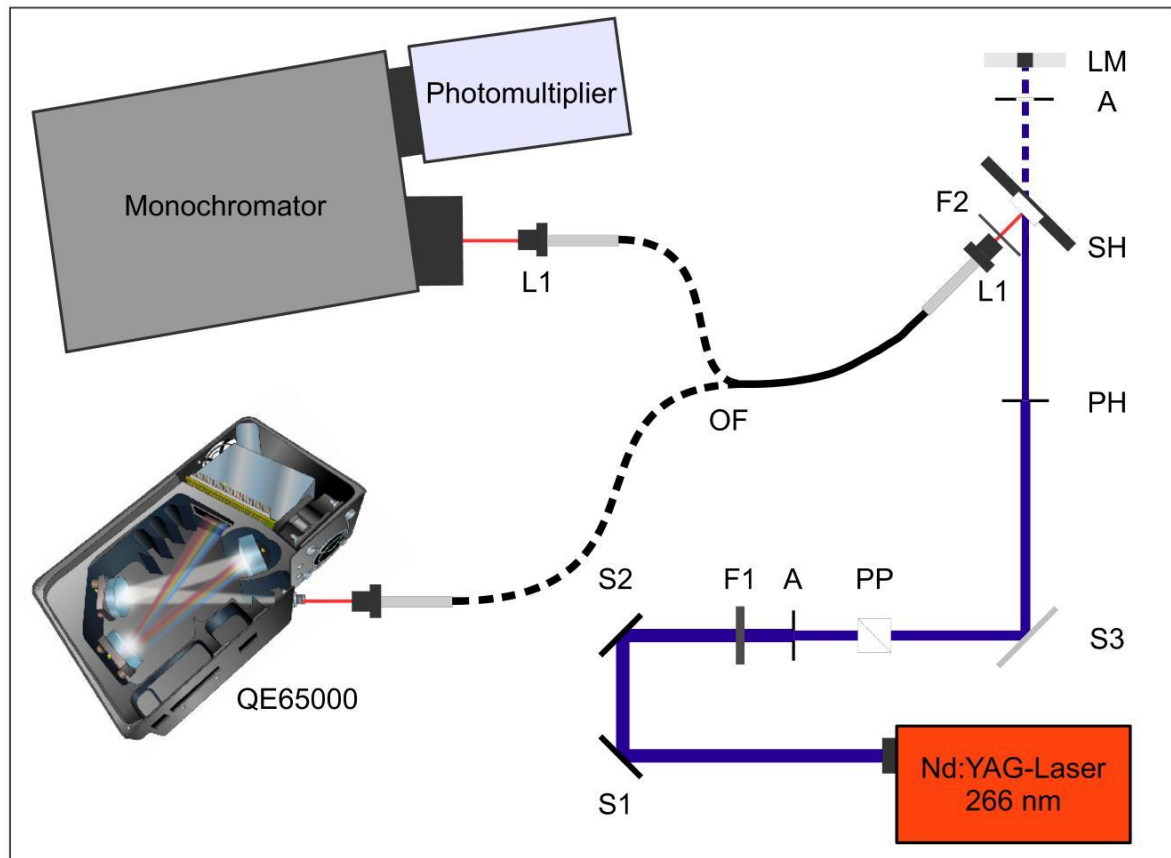


**Abbildung 3.2** Photographische sowie mikroskopische Aufnahmen des umgesetzten  $\text{SiO}_2$ -Nanopulvers. Das Photo unter UV-Beleuchtung wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254 \text{ nm}$  aufgenommen. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die amorphe Struktur der  $\text{SiO}_2$  NPs. Das dazugehörige FFT-Bild (Inset) bestätigt, dass der kristalline Charakter der ursprünglichen Si NCs in diesem Fall während der Oxidation verloren gegangen ist.

### 3.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Anordnung der Komponenten zur Aufnahme von Photolumineszenzspektren ist in Abbildung 3.3 skizziert. Die Anregung der Proben erfolgt mit der vierten Harmonischen eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (Continuum, Modell Minilite I,  $\lambda = 266 \text{ nm}$  (4.66 eV), Repetitionsrate: 20 Hz, Pulsbreite: 5 ns). Nicht relevante Laserlinien (532 nm und 1064 nm) werden durch einen UV-Filter (UG 5) herausgefiltert. Mit den Spiegeln S1, S2 und S3 wird der Laserstrahl auf die Probe gelenkt. Der Strahldurchmesser wird durch eine Blende (PH) definiert (0.2 bis 3 mm). Mit einer Linse (L1) wird das emittierte Fluoreszenzlicht gesammelt und über eine optische Faser OF (Ocean Optics,  $\varnothing = 1000 \mu\text{m}$ , Typ VIS/NIR; F) zum Spektrometer weitergeleitet. Hierbei handelt es sich um ein Minispektrometer der Firma Ocean Optics (Modell QE65000) mit einem CCD-Detektor (Hamamatsu, Modell S7031-1006). Der Messbereich beträgt 300 bis 1100 nm, für den mit Hilfe einer kalibrierten Lichtquelle (Ocean Optics, Modell HL-2000-CAL) die Empfindlichkeitsfunktion (siehe Abbildung B.4 im Anhang B.2.2) des gesamten Systems zur Korrektur der gemessenen Spektren bestimmt wurde. Eine detaillierte schematische Darstellung des Minispektrometers ist im Anhang B.2.1 zu finden.

Für Messungen der Lebensdauer wird ein Langpassfilter F2 (LPF450) mit einer Kantenwellenlänge bei 450 nm vor der optischen Faser positioniert, um das an der Probe gestreute Laserlicht herauszufiltern. Das gesammelte Fluoreszenzlicht wird auf den Eingangsspalt eines Monochromators (Mc Pherson, Modell 218-UV-VIS-FIR) fokussiert. Ein Gitter mit 600 Strichen/mm dispergiert das einfallende Licht und ein thermoelektrisch gekühlter Photomultiplier (Burle Electron Tubes, C 31034) registriert die ankommenden PL-Photonen bei einer festgesetzten Wellenlänge. Über einen Vielkanalanalysator (FAST ComTec, Modell P7887) wird das eingehende Signal, basierend auf der Methode der Einzelphotonenzäh-



**S1:** HT 532 nm / 45°

**S2:** HR 266 nm / 45°

**S3:** R ~ 50% für 266 nm / 45°

**A:** Apertur

**PH:** Blende

**OF:** optische Faser

**F1:** Filter UG5

**F2:** Filter LPF450

**PP:** Prismenpolarisator

**SH:** Probenhalter

**LM:** Leistungsmesskopf

**L1:** Linse

**Abbildung 3.3** Schematische Darstellung des PL-Messaufbaus. Die Aufnahme der Photolumineszenzspektren erfolgt mit dem Minispektrometer QE65000. Lebensdauermessungen werden über den Monochromator in Verbindung mit einem Photomultiplier und einem Vielkanalanalysator durchgeführt. Die Photolumineszenzmessungen sind bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

lung (TCSPC, engl. *time correlated single photon counting*), erfasst. Die maximale Anzahl von Kanälen beträgt 4096 mit einer Zeitauflösung (engl. *binwidth*) von 250 ps. Für die Messung einer typischen Abklingkurve der PL von Si-Nanokristallen wird die Kanallänge auf 256 ns gesetzt und das Signal über ~10000 Anregungszyklen aufsummiert.

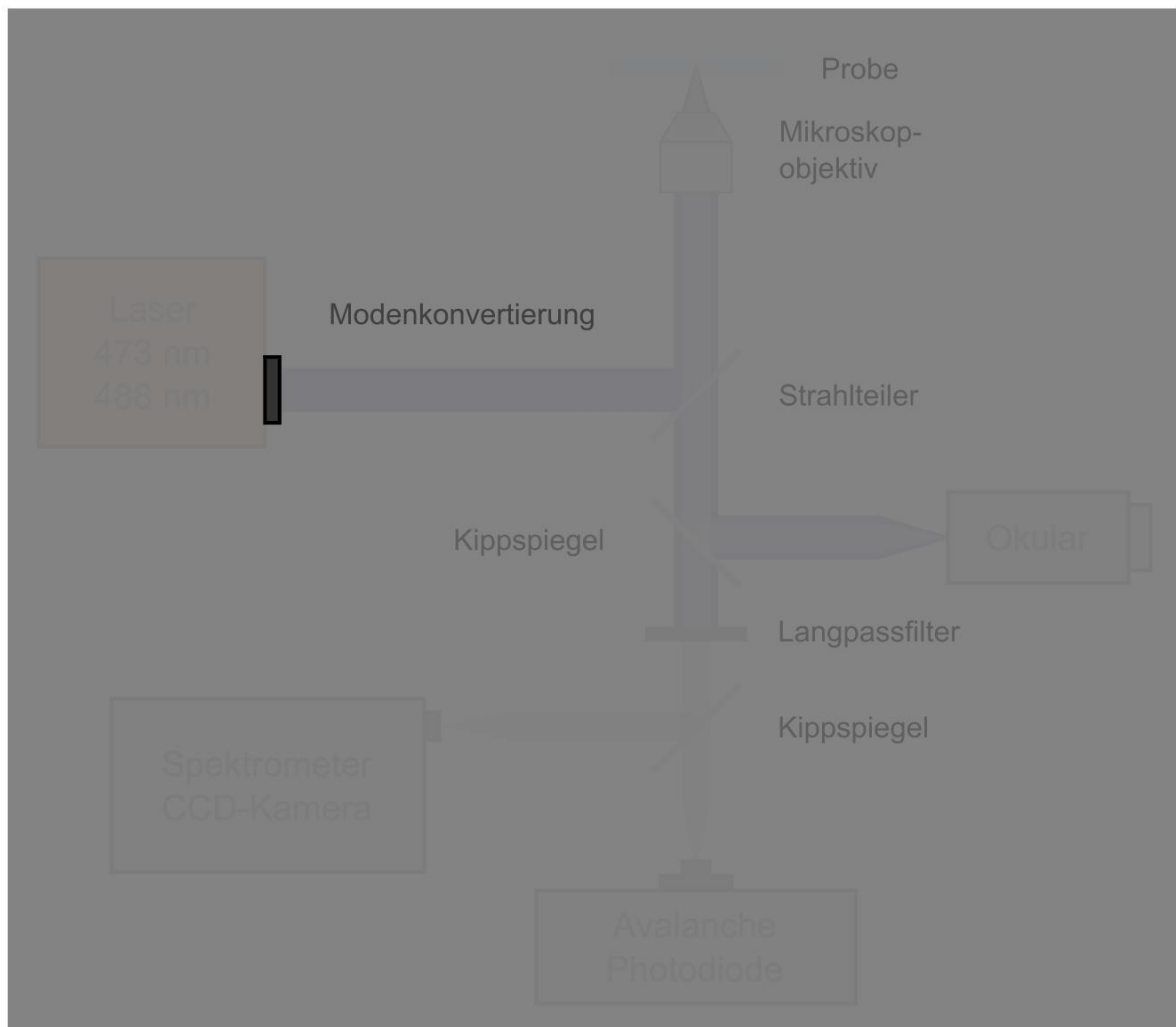
## 3.4 Konfokale Mikroskopie

### 3.4.1 Photolumineszenzspektren und Lebensdauermessungen

Der experimentelle Aufbau basiert auf einem selbstgebauten und modifizierten Laserkonfokalmikroskop (Zeiss Axiovert 135 TV). Hierbei handelt es sich um ein invertiertes Mikroskop, d. h., dass mit dem Mikroskop von unten auf das Substrat geschaut wird, die zu untersuchenden Objekte sich aber auf der Oberseite des Substrates befinden und

nicht direkt dem Objektiv gegenüber. Durch die Verwendung eines Immersionsobjektivs (Anpassung des Brechungsindex) erhöht sich der Wert für die numerische Apertur, was ein kleineres und somit besseres optisches Auflösungsvermögen und eine erhöhte Lichtausbeute zur Folge hat. Zudem wird durch den invertierten Aufbau eine Kontamination der zu untersuchenden Objekte mit dem Immersionsöl vermieden.

Der komplette konfokale Aufbau ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle dient ein gepulstes Diodenlasersystem (Picoquant, Modell LDH-P-C470) mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 473 \text{ nm}$  (2.62 eV). Die Repetitionsrate beträgt 10 MHz und die Pulsbreite 300 ps. Das linear polarisierte Anregungslicht wird über einen nicht polarisierenden, dichroitischen Strahlteiler (Zeiss, FT500) in das konfokale Mikroskop eingekoppelt und mit Hilfe eines 100-fach vergrößernden Ölimmersionsobjektivs (Zeiss, Plan Neofluar, numerische Apertur  $NA = 1.25$ ) auf die Substratoberfläche fokussiert. Die Fluoreszenz der Nanoteilchen wird mit dem selben Objektiv wieder gesammelt. Um das Streulicht des



**Abbildung 3.4** Schema zum Aufbau des konfokalen Mikroskops. Das Licht zur Anregung der Nanoteilchen wird von unten durch das Immersionsöl und durch das Substrat eingekoppelt. Die Modenkonvertierung wird in Abbildung 3.5 im Detail dargestellt.

Lasers vom Fluoreszenzlicht zu trennen, ist ein Langpassfilter (Semrock, LP02-473RU-25) mit einer Kantenwellenlänge bei  $\lambda = 510$  nm im Detektionsstrahlengang platziert. Zur Aufnahme eines Übersichtsbildes wird die Probe im Fokus mit Hilfe eines Nanopositionierungssystem (PI, E-710.3CD) über Piezoaktoren mit einer maximalen lateralen Verschiebung von 100  $\mu\text{m}$  abgerastert und das Fluoreszenzlicht auf eine Avalanche-Photodiode (APD, Perkin Elmer, SPCM 200) fokussiert, die gleichzeitig als Detektor und konfokale Lochblende dient. Zur detaillierten spektralen Charakterisierung (Photolumineszenzspektren) wird das Fluoreszenzlicht eines ausgewählten einzelnen Nanoteilchens aus dem Übersichtsbild über einen Kippspiegel und eine Linse auf den Eintrittsspalt eines Gitterspektrometers (Acton Research SpectraPro 300i) abgebildet, welches mit einer hochempfindlichen, thermoelektrisch gekühlten CCD-Kamera (Princeton Instruments, Modell LNCCD-1340/100-EB/1) ausgestattet ist. Die aufgenommenen PL-Spektren wurden bezüglich der wellenlängenabhängigen Detektionsempfindlichkeit des CCD Chips sowie der Transmission der optischen Komponenten korrigiert. Das mit einer Weißlichtquelle (Leica, KL1500 LCD) gemessene Transmissionsprofil ist im Anhang B.3.1 zu finden.

Die zeitaufgelösten Messungen an individuellen Nanoteilchen wurden mit Hilfe eines FLIM-Erweiterungsmoduls (Picoquant, Picohart 300) durchgeführt. Dabei steht FLIM für *fluorescence lifetime imaging microscopy*. Die Abklingzeit des Fluoreszenzlichts wird über zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC) – ebenfalls über die Avalanche-Photodiode (APD; Perkin Elmer, SPCM 200) – detektiert und die Auswertung sowie Visualisierung der Fluoreszenzlebensdauer erfolgt mittels kommerziell erhältlicher Software (Picoquant, SymPhoTime). Zusätzliche Messungen der Lebensdauer als Funktion der Emissionsenergie wurden durch eine Reihe von schmalbandigen Bandpassfiltern (siehe Anhang B.3.2) vor der Avalanche-Photodiode realisiert.

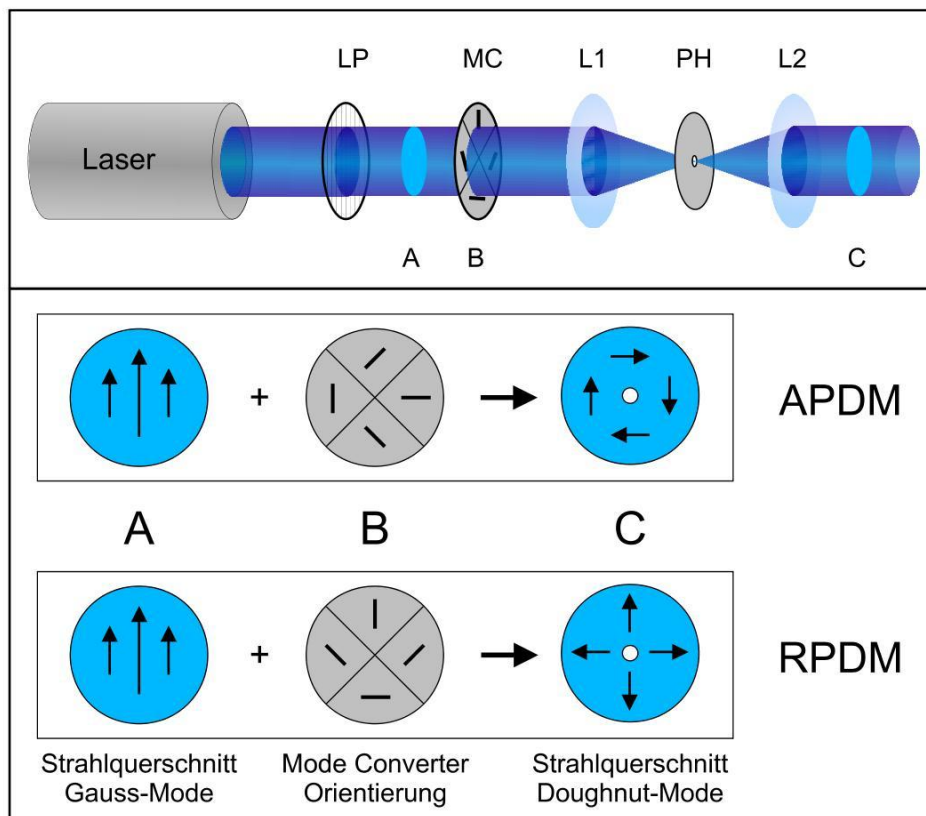
### 3.4.2 Fluoreszenzbilder und Polarisationsmikroskopie

Die Aufnahme von Fluoreszenzbildern zur Visualisierung bzw. Bestimmung der räumlichen Orientierung des Übergangsdipolmoments während der Anregung der Nanoteilchen geschah mit einem weiteren Laserkonfokalmikroskop, dessen grundlegender experimenteller Aufbau dem in Abbildung 3.4 gleicht. Zur Anregung der Nanopartikel werden hier jedoch höhere Lasermoden eines Argon-Ionen-Laserstrahls ( $\lambda = 488$  nm bzw.  $E = 2.54$  eV) verwendet. Durch die Integration eines Polarisationskonverters (MC, engl. *mode converter*) mit den dazugehörigen optischen Komponenten im Strahlengang des Anregungslasers wird ursprünglich linear polarisiertes Laserlicht (LPGM, engl. *linearly polarized gaussian mode*) in azimuthal (APDM, engl. *azimuthally polarized doughnut mode*) bzw. radial (RPDM, engl. *radially polarized doughnut mode*) polarisiertes Laserlicht umgewandelt [100–104]. Im oberen Teil der Abbildung 3.5 ist die konzeptionelle Anordnung der einzelnen Komponenten zur Erzeugung von Lasermoden höherer Ordnung (APDM, RPDM) schematisch dargestellt. Die wesentlichen Bestandteile sind ein Linearpolarisator (LP), gefolgt vom Polarisationskonverter



(MC), zwei Linsen (L1, L2) zur Fokussierung und eine Lochblende (PH) mit 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die sich im Brennpunkt zwischen den beiden Linsen befindet. Der untere Teil der Abbildung 3.5 zeigt schematisch das Prinzip des Mode Converters. Die einzelnen Segmente, vier  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen, die jeweils um  $45^\circ$  verdreht zueinander (bezogen auf die Polarisationsrichtung) zusammengeklebt sind [101], teilen den Laserstrahl in vier Teile mit jeweils entgegengesetzter Polarisierung. Diese vier Strahlbereiche werden durch die Lochblende zusammen mit den beiden Linsen überlagert und formen so die Doughnut-Mode. Des Weiteren dient die Lochblende dazu, andere höhere Moden, die durch Abbildungsfehler des Laserstrahls entstehen, herauszufiltern. Durch Drehung des MCs um einen Winkel von  $90^\circ$  kann zwischen azimuthal und radial polarisierter Anregungsmode gewechselt werden.

Die typische Bildgröße beträgt  $100 \times 100$  Pixel auf einer Fläche von entweder  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  oder  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Für jeden Bildpunkt beträgt die Integrationszeit 5 ms, was zu einer totalen Aufnahmezeit von 50 s führt. Auf Grund monodirektionaler Abrasterung verdoppelt sich die Aufnahmezeit für ein Fluoreszenzbild auf 100 s. Bei der Aufnahme von mehreren Bildern hintereinander ist zu beachten, dass direkt nach der Beendigung der Aufnahme eines Bildes die nächste Aufnahme startet. Die Auswertung und Formatierung der Fluoreszenzbilder geschah mit Hilfe der Software WSxM von Nanotec Electronica [108].



**Abbildung 3.5** Erzeugung von Lasermoden höherer Ordnung: Der obere Teil der Abbildung zeigt den optischen Aufbau im Anregungslaserstrahl. Im unteren Bildteil wird gezeigt, wie, je nach Stellung des Mode Converters, die vier Segmente mit jeweils entgegengesetzter Polarisierung, azimuthal (APDM) oder radial (RPDM) polarisiertes Licht erzeugen [101, 105–107].

Zusätzlich wurden an diesem Aufbau auch Experimente zur Bestimmung der Polarisierung des emittierten Lichts der Nanoteilchen durchgeführt. Zum Zwecke der Polarisationsmikroskopie wird vor der Avalanche-Photodiode ein Linearpolarisator eingebaut und die Intensität des Fluoreszenzlichts als Funktion der Polarisatorstellung relativ zum TDM aufgezeichnet.

### 3.4.3 Probenpräparation

Voraussetzung für die invertierte, konfokale Einzelteilchenfluoreszenzmikroskopie ist eine ausreichend geringe Konzentration der zu untersuchenden Spezies sowie ein optisch transparentes Substrat, das keine Fluoreszenz im relevanten Spektralbereich aufweist bzw. dessen Fluoreszenz in Anbetracht der geringen PL-Intensität isolierter Nanoteilchen vernachlässigbar gering ist. Als Substrate wurden handelsübliche Objektträger (Deckgläser,  $22\text{ mm} \times 22\text{ mm} \times 170\text{ }\mu\text{m}$ ) gewählt, da diese nahezu keine Fluoreszenz bei den verwendeten Anregungswellenlängen (473 nm und 488 nm) aufweisen. Die Deckgläser wurden zur Reinigung mehrere Stunden in Chromschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$ ) aufbewahrt und anschließend direkt vor dem Aufbringen der Nanoteilchen mit Methanol gefolgt von tridestilliertem Wasser gespült.

Ausgehend von der Herstellungsmethode mittels Laserpyrolyse in Verbindung mit der Überführung in einen Clusterstrahl wurden zwei verschiedene Wege für die Probenpräparation für die konfokale Mikroskopie gewählt. Zunächst soll auf die Präparation der Si NCs und  $\text{SiO}_2$  NPs in Pulverform eingegangen werden. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, werden die Si NCs in einem Filter gesammelt, der sich in der Abpumpleitung des Flussreaktors befindet (siehe auch Abbildung B.1). Durch Oxidation in Wasser [11] wurde ein Teil des nanokristallinen Si-Pulvers zu amorphen  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen transformiert. Um die geforderte geringe Konzentration zu realisieren, wurden die Nanoteilchen in eine dünne, transparente Polymerschicht eingebettet. Dazu wurde das Nanopulver in Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) dispergiert und anschließend mit einer Polymer/Toluol Lösung gemischt. Eine Variation der Teilchenkonzentration auf dem Substrat ergab sich aus verschiedenen Mischungsverhältnissen. Ein Verhältnis von 4:1 erwies sich dabei als optimal, d. h. in diesem Fall wurden 80  $\mu\text{l}$  der Dispersion mit 20  $\mu\text{l}$  der Polymerlösung gemischt. Das Aufbringen der kolloidalen Lösung (10  $\mu\text{l}$ ) auf die Objektträger erfolgte nach dem Spin Coating-Verfahren (ca.  $8000\text{ }\frac{\text{U}}{\text{min}}$ ). Die resultierende Dicke der Polymerschicht (basierend auf einer 1 %igen PMMA/Toluol Lösung) wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) zu 50 - 60 nm bestimmt.

Die Polymermatrix dient zum einen dazu, das Bleichen zu unterdrücken bzw. zu mindern, und zum anderen dazu, die Teilchen auf dem Substrat zu fixieren. Als Polymer wurden Polymethylmethacrylat (PMMA,  $[\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8]_n$ ) und Polystyrol (PS,  $[\text{C}_8\text{H}_8]_n$ ) gewählt, da somit die Möglichkeit gegeben ist, den Einfluss einer polaren (PMMA) und unpolaren (PS) Matrix zu studieren (siehe Abbildung 3.6). Um eine Verunreinigung der präparierten



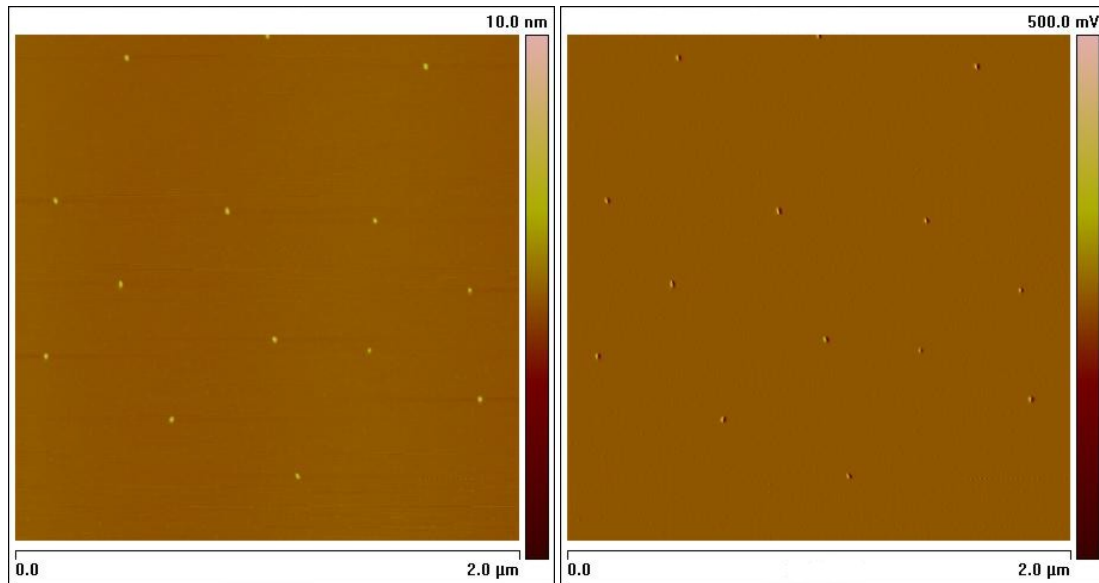
**Abbildung 3.6** Strukturformeln der Monomere PMMA (links) und PS (rechts). Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff und Rot: Sauerstoff [109].

Proben mit zum Beispiel Farbstoffmolekülen auszuschließen, wurden identische Proben ohne Si NCs bzw. SiO<sub>2</sub> NPs angefertigt und spektroskopisch untersucht. Dies ist wichtig, da beispielsweise die Perylenderivate, PI oder DAPI, eine ähnliche Charakteristik bezüglich Fluoreszenzspektren und den TDM-Anregungsmustern aufweisen [100, 110, 111]. Darüber hinaus wurden auch Proben ohne Polymer angefertigt, was sich jedoch als wenig erfolgreich erwies, da die Partikelkonzentration zu gering war und das Phänomen des Bleichens der Fluoreszenz zu stark ausgeprägt war.

Bei der zweiten Methode wurden die Silizium-Nanokristalle direkt auf dem gereinigten Objektträger in der Clusterstrahlapparatur deponiert. Die so hergestellten Proben bieten den Vorteil, spektroskopische Untersuchungen an *freistehenden* Si NCs, d. h. ohne Polymermatrix mit einer genau definierten Anzahl an Teilchen je  $\mu\text{m}^2$  durchzuführen. Experimentell gestaltete sich die Deponierung der Si NCs in geringer Konzentration anfangs schwierig. Zunächst galt es den experimentellen Aufbau derart zu modifizieren, dass die Beschichtungsdauer und damit die Teilchenkonzentration anhand der Anzahl von Laserpulsen kontrolliert werden konnte. Es sei daran erinnert, dass zur Initiierung der Pyrolyse ein gepulster Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz verwendet wird. Eine homogene und reproduzierbare Beschichtung konnte durch den Einbau eines Strahlabstellers mit einer ausreichend kurzen Reaktionszeit zum Freigeben bzw. Blockieren des Clusterstrahls erzielt werden. Weiterhin galt es, in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer eine Aussage über die Teilchendichte zu treffen. Für die konfokale Mikroskopie sind einige 100 nm als Abstand zwischen den einzelnen Teilchen wünschenswert, d. h. eine mittlere Teilchendichte von 3 - 5 Teilchen je  $\mu\text{m}^2$ . Eine detaillierte Darstellung zur Bestimmung der experimentellen Bedingungen, die zur Herstellung geeigneter Proben in der Clusterstrahlapparatur für die Laserkonfokalmikroskopie notwendig sind, ist in [112] zu finden. Hier soll nur kurz auf die wesentlichen Aspekte eingegangen werden.

Die Bestimmung der Teilchenanzahl erfolgte über topographische Aufnahmen per Rasterkraftmikroskopie. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft das Höhenbild und das Amplitudenbild von Si NCs auf Glimmer gezeigt. Der Scan-Bereich beträgt  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Wie zu erkennen ist, haben die Si-Nanokristalle annähernd die gleiche Größe und der Teilchenabstand liegt bei

einigen 100 nm. Bei dieser Probe wurden insgesamt 281 Nanokristalle auf einer Fläche von  $80\ \mu\text{m}^2$  vermessen. Daraus ergibt sich eine mittlere Teilchendichte von 3.5 Teilchen je  $\mu\text{m}^2$ . Eine solche Verteilung eignet sich sehr gut für die Einzelteilchenspektroskopie.



**Abbildung 3.7** AFM-Aufnahme von Si NCs auf Glimmer: Höhenbild (links) und Amplitudenbild (rechts). Der dargestellte Probenbereich umfasst  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ . Die mittlere Teilchenkonzentration beträgt 3.5 Teilchen pro  $\mu\text{m}^2$  [112].



# KAPITEL IV

---

## Einzelpartikelspektroskopie an Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs

---

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Einzelteilchenspektroskopie an Si-Nanokristallen (Si NCs) und SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen (SiO<sub>2</sub> NPs) präsentiert und diskutiert. Zuvor wird einführend auf die konfokale Mikroskopie mit besonderem Augenmerk auf die Verwendung von Lasermodeen höherer Ordnung zur Anregung der Nanoteilchen eingegangen sowie auf die daraus resultierende elegante Form der Visualisierung des Fluoreszenzlichts, die eine Bestimmung der räumlichen Orientierung des Übergangsdipolmoments zulässt.

### 4.1 Konfokale Mikroskopie

Konventionelle Photolumineszenzmessungen an Si NCs erfassen die optischen Eigenschaften einer großen Anzahl von Nanokristallen (im Weiteren als *Ensemble-Messungen* bezeichnet). Dabei setzt sich das detektierte Signal aus einer Überlagerung der Beiträge vieler einzelner Nanokristalle zusammen, die zum Beispiel als dünne Schicht abgeschieden wurden [10,54,55,113] oder in Pulverform vorliegen [11,30]. Auf Grund einer natürlich vorhandenen Größenverteilung der Teilchen sowie einer spezifischen Oberflächenbeschaffenheit, bedingt durch die Herstellungsmethode, deckt bei Ensemble-Messungen die Photolumineszenz (PL) einen relativ breiten Spektralbereich ab. Die Unterschiede, die in den spektralen Eigenschaften sowie im zeitlichen Verhalten individueller Nanoteilchen zu finden sind, können mit Hilfe der konfokalen Mikroskopie verifiziert werden. Insbesondere die konfokale Fluoreszenzmikroskopie in Verbindung mit einem Laser als Anregungslichtquelle, die heutzutage als Standardwerkzeug in der Spektroskopie einzelner Moleküle eingesetzt wird, bietet den Vorteil, dass das Anregungslicht mit Hilfe von optischen Filtern sehr effektiv vom längerwelligen Fluoreszenzlicht getrennt werden kann. So lassen sich sehr gezielt, neben der

PL-Intensität, spektroskopische Größen wie Emissionsspektren, Fluoreszenzlebensdauern und Polarisationsseigenschaften von einzelnen Nanoteilchen bestimmen und photochemische als auch photophysikalische Prozesse untersuchen.

Beispielsweise sind bei Ensemble-Messungen die photophysikalischen Eigenschaften eine Funktion der Bestrahlungs- bzw. Messdauer [114]. Nimmt die Intensität der PL mit zunehmender Bestrahlungsdauer ab, ist auf Grund der Mittelung über viele Teilchen eine eindeutige Aussage über den zugrundeliegenden Prozess schwierig. Ob die PL-Intensität für jedes Nanoteilchen schwächer wird oder ob eine zunehmende Anzahl an Si NCs nicht mehr fluoresziert, lässt sich nur über die statistische Analyse einzelner Teilchen ermitteln. In der Literatur ist bereits eine überschaubare Zahl an Arbeiten über individuelle Si NCs zu finden [20–27]. Detaillierte Analysen über das Blinkverhalten einzelner Si NCs [24] können wiederum durch experimentelle Befunde aus Ensemble-Studien [114] bestätigt werden.

#### 4.1.1 Anregung mit Lasermode höherer Ordnung

Die experimentelle Grundlage zur mikroskopischen und spektroskopischen Charakterisierung einzelner Nanoteilchen bildet in dieser Arbeit die konfokale Laser-Raster-Mikroskopie (CSLM, engl. *confocal scanning laser microscopy*) [115, 116]. Die wesentlichen Bestandteile eines solchen Mikroskops werden in der Beschreibung des experimentellen Aufbaus (Abschnitt 3.4) im Detail erläutert. Generelle Aspekte der Bildentstehung in einem konfokalen Aufbau sind im Anhang C.1.1 zu finden. Neben den Vorteilen, beispielsweise eine hohe räumliche Auflösung kombiniert mit einem sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis, die sich aus einer konfokalen Anordnung von Linsen und Blenden in Verbindung mit einer intensiven Lichtquelle ergeben, bietet das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop die Möglichkeit, Lasermode höherer Ordnung zur Anregung der Nanoteilchen zu verwenden. Auf die Besonderheiten dieser Art der Anregung wird im Folgenden näher eingegangen.

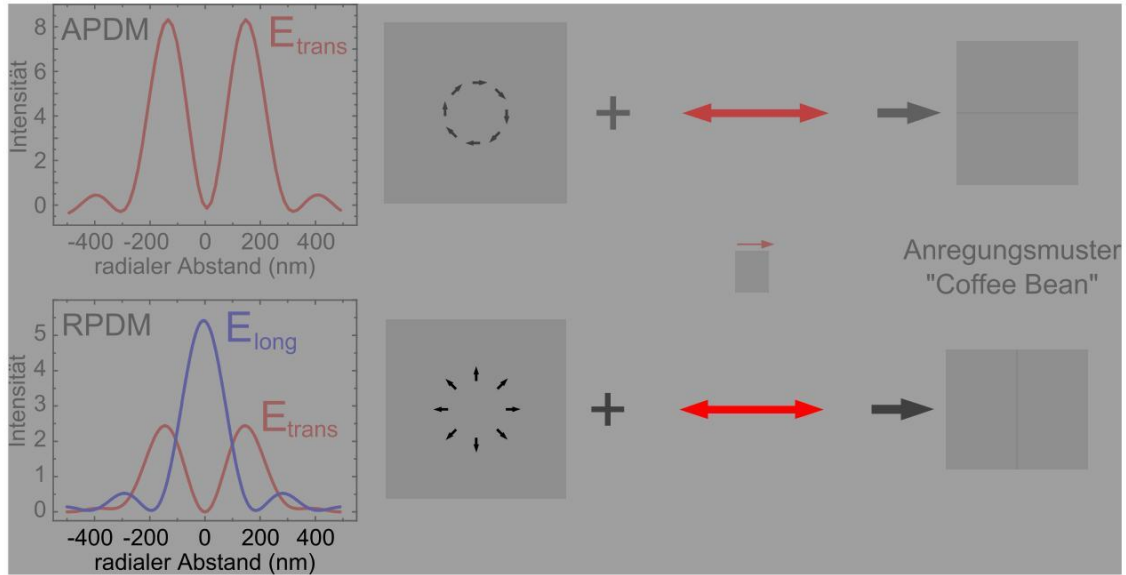
Das Übergangsdipolmoment (TDM, engl. *transition dipole moment*) kann als eine Art dynamisches Dipolmoment angesehen werden und ist ein Maß für die Fähigkeit eines Moleküls oder Nanoteilchens an elektromagnetische Strahlung zu koppeln und sie zu absorbieren bzw. zu emittieren. Das TDM von Molekülen liefert in der Einzelmolekülspektroskopie, zum Beispiel bei der Beobachtung enzymatischer Reaktionen, Informationen über die Struktur bzw. die Symmetrie des Moleküls [110, 111].

Mit Lasermode höherer Ordnung (APDM und RPDM, siehe Abschnitt 3.4.2) kann das Übergangsdipolmoment von Molekülen oder Nanoteilchen während der Anregung visualisiert werden. Failla und Mitarbeiter [117] haben zum Beispiel Gold-Nanoteilchen untersucht und konnten auf Grund der charakteristischen Muster in den Fluoreszenzbildern zwischen Au-Nanokügelchen und Au-Nanostäbchen unterscheiden sowie für letztere Aussagen über die räumliche Orientierung treffen.

Für die Interpretation der Anregungsmuster in den Fluoreszenzbildern spielt die Polarisierung des Lichtes sowie das Intensitätsprofil der jeweiligen Anregungsmode eine

entscheidende Rolle. Je nach Polarisation ändert sich das Erscheinungsbild des Übergangsdipolmoments in den Fluoreszenzbildern, was im Folgenden anhand von Abbildung 4.1 erörtert werden soll. Im linken Teil der Abbildung ist die Intensitätsverteilung der elektrischen Feldstärke in der Fokusebene, d. h. senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops, in Abhängigkeit vom radialen Abstand aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass das Feld der azimuthal polarisierten Doughnut-Mode (APDM) nur eine transversale Komponente ( $E_{\text{trans}}$ , rote Kurve) besitzt, die zwei Maxima abseits vom Zentrum der Mode aufweist. Die longitudinale Komponente ist Null. Die Feldverteilung der radial polarisierten Doughnut-Mode (RPDM) dagegen setzt sich aus einer transversalen ( $E_{\text{trans}}$ , rote Kurve) und longitudinalen ( $E_{\text{long}}$ , blaue Kurve) Komponente zusammen. Die longitudinale Feldkomponente ist auf der optischen Achse des Systems maximal und mehr als um einen Faktor 2 stärker als die Maxima der transversalen Komponente, was der hohen numerischen Apertur zuzuschreiben ist [100, 118].

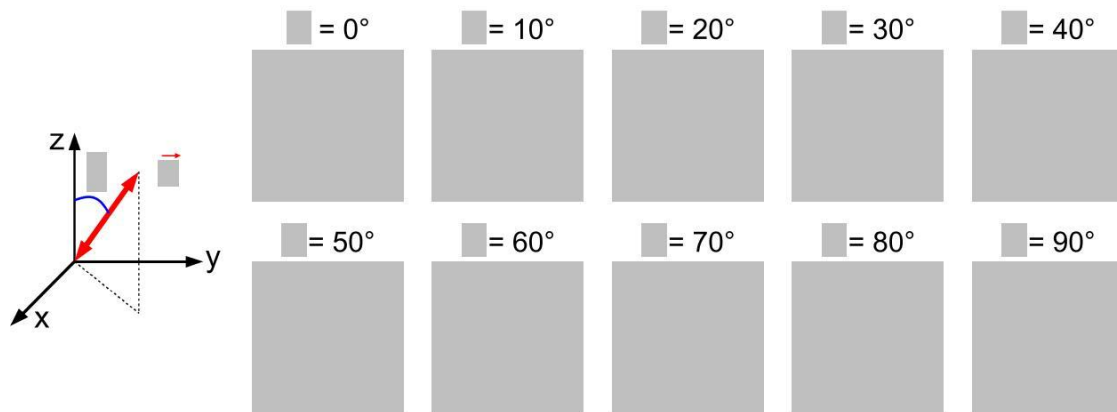
Die nebenstehende Darstellung zeigt jeweils die Wechselwirkung der transversalen Komponente beider Doughnut-Moden [104] mit einem linearen (eindimensionalen) Übergangsdipolmoment, das parallel zur Substratoberfläche orientiert ist. Ein lineares TDM ist zum Beispiel in planaren Molekülen, wie den bereits erwähnten fluoreszierenden Farbstoffmolekülen [110, 111], oder in Au-Nanostäbchen [117] präsent. Im eindimensionalen Fall ist das TDM eine vektorielle Größe. Demzufolge gibt die Orientierung des TDMs die Intensität des optischen Übergangs vor, d. h. wie das einfallende Licht polarisiert sein muss, damit optimale Absorption erfolgt. Eine maximale Anregung findet statt, wenn die Orientierung des TDMs und die Polarisationsrichtung im Laserstrahl parallel zueinander sind. Liegen sie nicht parallel zueinander, dann erfolgt lediglich eine Anregung entsprechend der Projektion auf die parallele Komponente. Das führt zu einer schwächeren Intensität der Fluoreszenz. Bei senkrechter Orientierung zueinander findet keine Absorption statt. Es kann dann auch keine Fluoreszenz detektiert werden. Da die Lasermode höherer Ordnung in jedem Punkt eine andere Polarisierung aufweisen, absorbiert das Nanoteilchen, das rasterartig unter dem fokussierten Laserstrahl entlanggeführt wird, auch in jedem Punkt unterschiedlich stark. Aus den Informationen jeder einzelnen Anregung ergibt sich ein zweidimensionales räumliches Fluoreszenzmuster, bestehend aus zwei intensiven Spots mit elliptischer Form, das auf Grund seiner charakteristischen Gestalt auch als „Coffee Bean“ bezeichnet wird. Da die Fluoreszenzintensität proportional zu  $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2$  ist, wobei  $\vec{E}$  die Projektion der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  auf das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  darstellt, ist ersichtlich, dass die Fluoreszenzmuster Informationen über die Orientierung des TDMs enthalten. Im Fall der azimuthalen Anregung entspricht die Orientierung des TDMs dem dunklen Spalt zwischen den beiden elliptischen Spots. Ist das TDM nicht parallel zum Substrat ausgerichtet, so spiegelt sich dies in einer schwächer ausgeprägten Intensität der Coffee Beans wider. Steht das Übergangsdipolmoment senkrecht auf der Substratoberfläche, ist mit der azimuthalen Mode keine Anregung möglich. Es sei aber angemerkt, dass weniger intensive Fluoreszenzmuster auch auf eine geringere PL-Aktivität zurückgeführt werden können. Weiterhin ist zu beachten, wie in Abbildung 4.1 auch angedeutet, dass die laterale Ausdehnung des



**Abbildung 4.1** Intensitätsverteilung der elektrischen Feldstärke im Objektivfokus ( $NA = 1.25$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) für die transversale Komponente ( $\vec{E} \perp \vec{k}$ ) der APDM (obere Darstellung) und die transversale ( $\vec{E} \perp \vec{k}$ ) und longitudinale ( $\vec{E} \parallel \vec{k}$ ) Komponente der RPDM (untere Darstellung, rote bzw. blaue Kurve) [100, 117, 118] sowie die Illustration der Wechselwirkung zwischen der transversalen Komponente beider Doughnut-Moden (Darstellung aus [104]) mit einem induzierten, linearen Dipolmoment  $\vec{\mu}$  mit paralleler Orientierung zur Substratoberfläche.

resultierenden Fluoreszenzmusters etwa dem beugungsbegrenzten Anregungsspot entspricht und kein Maß für die tatsächliche Teilchengröße darstellt. Die Ursache liegt in dem Rasterverfahren zur Bildgewinnung.

Bei der Anregung mittels radialer Polarisierung dreht sich bei gleicher Orientierung des TDMs zum einen das Anregungsmuster um  $90^\circ$ . Man beachte in Abbildung 4.1 die unterschiedliche Orientierung der die Polarisierung darstellenden Pfeile in den jeweils abgebildeten Laserfoki. Zum anderen ist es möglich, für eine nicht-parallele Lage des Übergangsdipolmoments zum Substrat dessen dreidimensionale Orientierung zu bestimmen. Hier setzen sich die Bilder der Fluoreszenzintensität aus einer Überlagerung der Beiträge der transversalen und longitudinalen Komponente zusammen, wobei die longitudinale Komponente besonders sensitiv für kleine Winkel  $\theta$  ist. Ein entsprechendes Koordinatensystem zur Definition der Winkel ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Außerdem werden die theoretisch berechneten Anregungsmuster in Abhängigkeit von der relativen Orientierung des TDMs zur Substratoberfläche (x-y-Ebene) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für einen Winkel  $\theta = 0^\circ$ , d. h.  $\vec{\mu}$  steht senkrecht zur Substratoberfläche, ein punktförmiges Muster entsteht. Hier trägt nur die longitudinale Komponente zur Anregung bei. Mit größer werdendem  $\theta$  geht das Anregungsmuster in die bereits bekannte Coffee-Bean-Struktur über, bis für  $\theta = 90^\circ$  nur noch die transversale Komponente zur Anregung beiträgt (horizontale Ausrichtung des TDM). Durch einen Vergleich der aufgenommenen Fluoreszenzmuster mit numerischen Simulationen [100, 104, 119], die in Verbindung mit den experimentel-



**Abbildung 4.2** Numerisch simulierte Anregungsmuster in Abhängigkeit von der relativen Orientierung des Übergangsdipolmoments zur Substratoberfläche (x-y-Ebene) für den Fall der radial polarisierten Doughnut-Mode [100,104,119].

len Parametern des Mikroskops durchgeführt werden, kann somit die dreidimensionale Orientierung des Übergangsdipolmoments auf 5° genau bestimmt werden.

## 4.2 Eingebettete Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs

Die Aufnahmen der Fluoreszenzbilder sowie spektral aufgelöste und zeitaufgelöste Messungen der Photolumineszenz an einzelnen Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs wurden in Zusammenarbeit mit Anna Chizhik und Alexey Chizhik in der Arbeitsgruppe von Prof. Alfred J. Meixner<sup>1</sup> angefertigt. Der experimentelle Aufbau zur konfokalen Fluoreszenzmikroskopie ist in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die Silizium-Nanokristalle und die Siliziumdioxid-Nanoteilchen lagen als ultrafeines Nanopulver vor. Einzelheiten zur Synthese durch laserinduzierte Pyrolyse bzw. zur Oxidation in Wasser sowie zur Probenpräparation sind in Abschnitt 3.1, 3.2 und 3.4.3 zu finden. Vor der Präsentation und Diskussion der Ergebnisse in diesem Kapitel soll noch einmal auf den grundlegenden Unterschied beider Systeme hingewiesen werden.

*Si-Nanokristalle* besitzen einen kristallinen Si-Kern, der von einer natürlichen, amorphen SiO<sub>2</sub>-Hülle umgeben ist [9, 120]. Im Gegensatz dazu sind die *SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen* vollständig oxidiert und weisen eine komplett amorphe Struktur auf [11, 120]. Colder und Mitarbeiter [11] haben gezeigt, dass die Silizium-Nanokristalle durch Oxidation in Wasser ihren kristallinen Charakter verlieren und somit die Bedingungen für exzitonische Übergänge in Si-Nanokristallen nicht mehr gegeben sind. Daher beruht der Vergleich der optischen Eigenschaften von Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs auf dem Wissen, dass der Ursprung der PL in den SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln eindeutig der Rekombination von Ladungsträgern an lokalisierten Defektzuständen zuzuschreiben ist.

Im Fall der Si NCs mit einer natürlichen Oxidhülle ist der zu Grunde liegende Emissionsprozess (bei Ensemble-Messungen) nicht immer zweifelsfrei zuzuordnen, d. h. ob

<sup>1</sup>Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen

es sich um QC- oder Defektleuchten handelt [121]. Laut Godefroo *et al.* [122, 123] ist der Prozess der Lichtemission in Si NCs durch Rekombination an Defekten dominierend. Sie haben allerdings auch gezeigt, dass es möglich ist, den Ursprung der Photolumineszenz in Silizium-Nanoteilchen zu kontrollieren. Liegt ein mit Wasserstoff passivierter Si-Kern vor, so handelt es sich um QC-PL. Hingegen findet nach UV-Bestrahlung wieder eine Rekombination an im Material erzeugten Defekten statt.

Im Bild des Quantum-Confinement-Modells nimmt die Bandlückenenergie mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser zu (siehe Formel 2.2). Untersuchungen an einzelnen Si NCs [26] zeigen jedoch, dass sich ein allmählicher Übergang von der quantisierten Ladungsträgerrekombination für große Nanokristalle zur strahlenden Rekombination an Defekten für kleine Nanokristalle vollzieht. Der in diesem Zusammenhang fließende Übergang wird auch als Aufhebung des Quantum-Confinements bezeichnet, da die sauerstoffbasierten Defektzentren an der Partikeloberfläche als energetische Zustände innerhalb der Bandlücke für Nanokristalle kleiner als  $\sim 2.7$  nm auftreten [26, 64] und damit die Bandlückenenergie trotz kleiner werdendem Kerndurchmesser limitieren. Bei sehr kleinen Teilchen spielt neben dem sehr großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auch die Beschaffenheit der Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Als Grenzfläche wird der Übergangsbereich zwischen kristallinem Kern und amorpher Siliziumdioxidhülle bezeichnet. Einhergehend mit einem kleineren Krümmungsradius wirken sich eine Deformierung bzw. ein Aufbrechen der Brückenbindungen in der Grenzschicht unmittelbar auf die optischen Eigenschaften der Nanokristalle aus [61]. Daraus schlussfolgernd gewinnt der Beitrag des Defektleuchtens mit kleiner werdenden Teilchendurchmesser der Si NCs zunehmend an Bedeutung.

Wie bereits erwähnt, ist eine eindeutige Zuordnung schwierig, da die Photolumineszenz bei beiden Rekombinationsmechanismen den gleichen spektralen Bereich abdeckt [10, 11, 26, 73, 124]. Der Einfluss der inhomogenen Verbreiterung und der Mittelung über viele Teilchen bei Ensemble-Messungen kann zum Beispiel durch ein größensepariertes Abscheiden von Si NCs reduziert werden. Die beobachtete Größenabhängigkeit von der Emissionswellenlänge lässt sich schlüssig mit dem Modell des Quantum-Confinements erklären [30, 54].

Ein tieferes Verständnis (über das Ensemble) bietet die Spektroskopie von einzelnen Quantenpunkten. Auf Einzelteilchenniveau gibt zum einen die spektrale Lage des emittierten Lichts Aufschluss über den möglichen Ursprung der PL. Zum anderen ergeben sich bei der Anregung mit Lasermoden höherer Ordnung unterschiedliche Fluoreszenzmuster, da das Übergangsdipolmoment für beide Rekombinationsprozesse verschieden ist. Diese Tatsache soll im Folgenden kurz erörtert werden.

Für stark lokalisierte Defektzustände oder im Fall planarer, axialsymmetrischer Farbstoffmoleküle liegt ein lineares (eindimensionales) Dipolmoment vor, d. h. es existiert nur eine „Achse“, die mit dem elektromagnetischen Feld der absorbierten bzw. emittierten



Strahlung koppelt. Im Gegensatz dazu ist bei punktsymmetrischen Molekülen, wie beispielsweise Benzol, eine isotrope Polarisierbarkeit in der Ebene des aromatischen Rings gegeben, was zu einem entarteten, zweidimensionalen Übergangsmoment führt. Eine ähnliche richtungsunabhängige Polarisierbarkeit liegt in sphärischen bzw. nahezu sphärischen Halbleiter-Quantenpunkten vor. Als Beispiel für eine Halbleiterverbindung mit direkter Bandlücke sind CdSe-Nanokristalle zu nennen, ein System, das in der Einzelteilchenspektroskopie bereits intensiv untersucht wurde [125–127]. Hier erfolgt, ebenfalls im Bild des Quantum-Confinements, die Lichtemission durch exzitonische Band-zu-Band-Rekombination. Messungen mittels Polarisationsmikroskopie zeigen, dass mit der Erzeugung eines Exzitons ein zwei- bzw. dreidimensionales Übergangsdipolmoment verbunden ist [17, 128, 129]. Unter Anregung mit einer azimuthal polarisierten Doughnut-Mode wird ein zweidimensionales TDM, bei paralleler Ausrichtung zur Substratoberfläche, durch ein ringförmiges Fluoreszenzmuster wiedergegeben. Zur Veranschaulichung kann Abbildung 4.1(b) herangezogen werden. Bei einem zweidimensionalen TDM werden entsprechend der Anregungsmoden des Lasers (Doughnut-Mode) alle Polarisationsrichtungen angeregt, was in einem ringförmigen Anregungsmuster resultiert [107, 130].

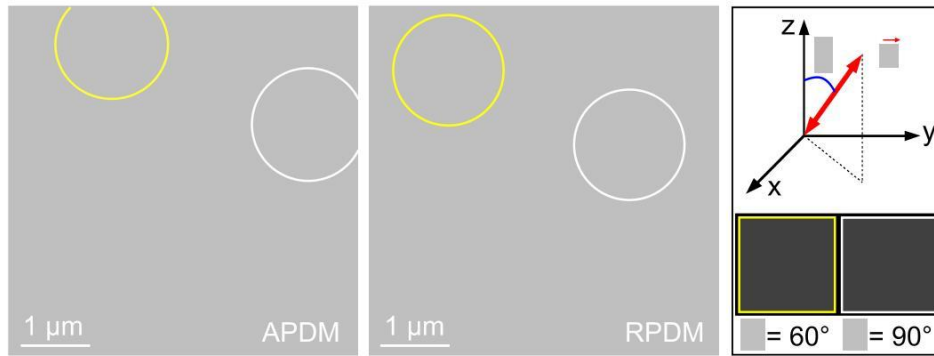
Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Si-Nanopartikeln belegen die nahezu sphärische Geometrie des kristallinen Si-Kerns [9, 120]. Damit ist von einer isotropen Polarisierbarkeit bzw. von einem räumlich entarteten Dipolmoment für Absorption und Emission auszugehen. Liegt der Ursprung der Lichtemission im Quantum-Confinement, dann ist die Erzeugung bzw. strahlende Rekombination eines Exzitons in den Si NCs mit einem dreidimensionalen Übergangsdipolmoment verbunden [47, 131]. Aus den Fluoreszenzbildern kann dementsprechend auf den Ursprung der hier observierten Photolumineszenz geschlossen werden. Ist kein ringförmiges Fluoreszenzmuster zu sehen, heißt das, dass entweder keine sphärischen Teilchen vorliegen oder dass ein anderer Prozess als die exzitonische Rekombination für die Lichtemission verantwortlich ist.

### 4.2.1 Fluoreszenzbilder des Übergangsdipolmoments

#### SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen

Ein Aspekt dieser Arbeit war es, mittels Einzelteilchenspektroskopie den Ursprung der Photolumineszenz in Si-Nanokristallen genauer zu bestimmen. Um herauszufinden, in welchem Wechselspiel das Quantum-Confinement- und das Defektleuchten miteinander stehen, wurde mit den experimentellen Untersuchungen an einzelnen SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen begonnen. Hier kann der strahlende Übergang der Ladungsträger in den Grundzustand nur an lokalisierten Defektzuständen stattfinden, was es erlaubt, diese Ergebnisse als Referenz für die Si NCs heranzuziehen.

Abbildung 4.3 zeigt typische Fluoreszenzaufnahmen, wie sie mittels konfokaler Mikroskopie in Verbindung mit Lasermodes höherer Ordnung gewonnen wurden. Die linke Aufnahme wurde unter azimuthal polarisierter Anregung (APDM) erhalten und die rechte Auf-



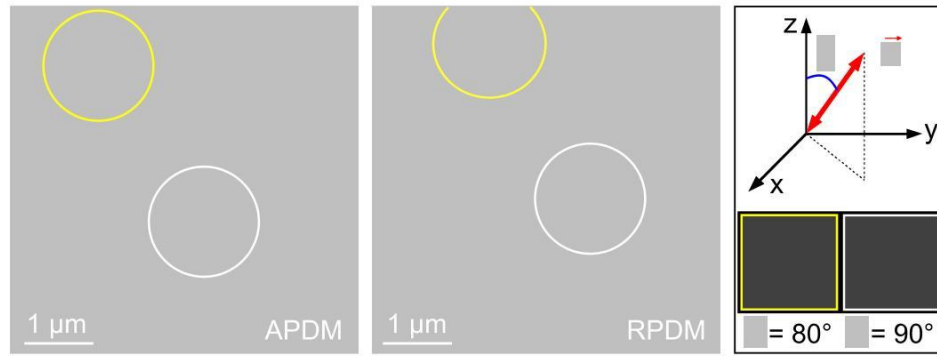
**Abbildung 4.3** Konfokale Mikroskopieaufnahmen von SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen, die in eine PMMA-Matrix eingebettet sind. In der linken Aufnahme erfolgte die Anregung der SiO<sub>2</sub> NPs mit der APDM (höchste Intensität: 164 Counts je Pixel in 5 ms). Die rechte Aufnahme zeigt die Fluoreszenzmuster derselben Nanoteilchen nach Anregung mit der RPDM (höchste Intensität: 176 Counts je Pixel in 5 ms). Rechts: Numerisch simulierte Anregungsmuster für die radiale Polarisierung des Laserstrahls. Die z-Achse des Koordinatensystems ist senkrecht zur Bildebene.

nahme mit der radial polarisierten Anregungsmoden (RPDM). Zu sehen ist jeweils der gleiche Probenbereich von  $5 \times 5 \mu\text{m}$  mit den Anregungsmustern zweier SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen, die in einer PMMA-Matrix eingebettet sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Nanoteilchen beträgt hier etwa  $2.5 - 3 \mu\text{m}$ .

Zu erkennen sind im azimutalen Fall die typischen Anregungsmuster, die so genannten „Coffee Beans“, wie sie sich für ein lineares (eindimensionales) Übergangsdipolmoment ergeben. Die Projektion des TDMs auf die Substratoberfläche (x-y-Ebene bzw. Bildebene) liegt entlang dem dunklen Spalt zwischen den beiden Hälften der Coffee Bean. Über die Entstehung der charakteristischen Anregungsmuster sind in Abschnitt 4.1.1 nähere Informationen zu finden. Es ist zu erkennen, dass die Intensität für beide Teilchen unterschiedlich ist. Dies lässt sich damit erklären, dass entweder beide Nanoteilchen eine unterschiedliche PL-Aktivität aufweisen oder dass (unter der Annahme vergleichbarer PL-Aktivität) das TDM für eines der Teilchen nicht parallel zur x-y-Ebene ausgerichtet ist. Mit Hilfe der Ergebnisse aus der radialen Modenanregung kann dies verifiziert werden. Beim Modenwechsel (von APDM zu RPDM) ist immer dann eine Drehung des Coffee-Bean-Musters um  $90^\circ$  zu sehen, wenn das Dipolmoment parallel zur x-y-Ebene orientiert ist. Vergleicht man in Abbildung 4.3 die Fluoreszenzmuster des rechts liegenden Nanoteilchens (weißer Kreis), lässt sich schlussfolgern, dass das TDM dieses SiO<sub>2</sub>-Nanopartikels parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet ist.

Für das linke Nanoteilchen (gelber Kreis) hingegen ergibt sich nach radialer Anregung ein eher unförmiges Muster. Mit Hilfe des angegebenen Koordinatensystems (unter Berücksichtigung der longitudinalen Feldkomponente der RPDM) lässt sich dies wie folgt erklären. Ist  $\theta = 90^\circ$ , wobei  $\theta$  der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Flächennormalen ist, zeigt sich ein Coffee-Bean-Muster, da hier das TDM nur über die transversale Feldkomponente angeregt wird. Bei senkrechter Orientierung des TDMs ( $\theta = 0^\circ$ ) kann nur die longitudinale Komponente des elektrischen Feldes mit dem Dipolmoment koppeln. Es





**Abbildung 4.4** Konfokale Mikroskopieaufnahmen bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 488$  nm von SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen eingebettet in eine PS-Matrix. Die linke Aufnahme zeigt SiO<sub>2</sub> NPs angeregt mit der APDM (höchste Intensität: 147 Counts je Pixel in 5 ms). Die rechte Aufnahme zeigt die Fluoreszenzmuster derselben Nanoteilchen nach Anregung mit der RPDM (höchste Intensität: 122 Counts je Pixel in 5 ms). Rechts: Numerisch simulierte Anregungsmuster für die radiale Polarisierung des Laserstrahls. Die z-Achse des Koordinatensystems ist senkrecht zur Bildebene.

ergibt sich ein punktförmiges Anregungsmuster. Für Winkel größer als 0° und kleiner als 90° ist immer eine Kombination aus den Beiträgen der longitudinalen sowie der transversalen Komponente der elektrischen Feldstärke zu sehen. Aus dem Vergleich mit numerisch berechneten Anregungsmustern für die unterschiedlichen Orientierungen des linearen TDMs (siehe Abbildung 4.2) zeigt sich, dass das TDM in einem Winkel von  $\theta \approx 60^\circ$  zur Flächennormalen ausgerichtet ist.

Um einen möglichen Einfluss des polaren Polymers PMMA auf das Fluoreszenzverhalten der Nanoteilchen bzw. des TDMs auszuschließen, wurden auch Messungen mit dem unpolaren Polymer Polystyrol (PS) durchgeführt. In Abbildung 4.4 sind stellvertretend die mikroskopischen Fluoreszenzaufnahmen von in PS eingebetteten SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen dokumentiert. Diese Aufnahmen zeigen ebenfalls einen Probenbereich von  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Ungeachtet der höheren Anzahl an Nanoteilchen, was nicht dem Polymer selbst geschuldet ist, sondern Inhomogenitäten in der Verteilung der Teilchenkonzentrationen während des Spin Coating-Verfahrens, zeigt sich für PS ein deutlich stärkeres Hintergrundrauschen. Dieses wird teilweise durch ein instabileres photodynamisches Verhalten der Nanoteilchen verstärkt (vermehrtes Blinken und Bleichen) und führt somit zu nicht klar definierten Fluoreszenzmustern.

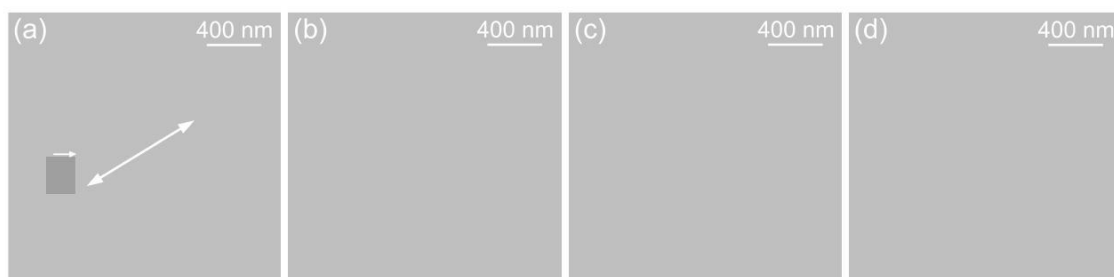
Betrachtet man die gut erkennbaren Coffee-Bean-Strukturen, die jeweils mit einem gelben und weißen Kreis markiert sind, so zeigt sich auch hier beim Wechsel von der azimuthalen zur radialen Doughnut-Mode wie erwartet eine Drehung um 90° einhergehend mit einer geringeren Intensität der Lumineszenz. Die für die RPDM simulierten Anregungsmuster ergeben eine nahezu horizontale Ausrichtung für das Übergangsdipolmoment beider Partikel mit einem Winkel  $\theta$  zwischen 80° und 90°.

Aus dem Vergleich beider Polymere zeigt sich, dass der polare bzw. unpolare Charakter des jeweiligen Polymers keinen Einfluss auf die Orientierung des Übergangsdipolmoments hat, d. h. das TDM ist isotrop verteilt. Die Verwendung einer PMMA-Matrix bietet den Vor-

teil, dass sich kontrastreichere Bilder mit stabilen Fluoreszenzmustern ergeben. Die geringere Photostabilität der Partikel im Falle von PS kann mit dem fehlenden Sauerstoff in der Polymerstruktur erklärt werden, der als möglicher Stabilisator für Defektzustände in der SiO<sub>2</sub>-Matrix wirken kann.

**Blinken, Bleichen und Flipping** Die in Abbildung 4.5 dargestellte Reihe von Fluoreszenzbildern zeigt das Phänomen des Blinkens. Zu sehen ist die Lumineszenz von ein und demselben in eine PMMA-Matrix eingebetteten SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen unter Anregung mit der azimuthal polarisierten Lasermode. Bei der ersten Rasterung des Teilchens, dargestellt in Bild (a), ist ein deutlich ausgeprägtes Coffee-Bean-Muster zu erkennen. Die Orientierung des TDMs (weißer Pfeil) ist parallel zur Substratoberfläche. Während der direkt aufeinander folgenden Aufnahmen, was einer gesamten Aufnahmezeit von  $\sim 400$  s entspricht, ist das Übergangsdipolmoment stabil ausgerichtet und ändert seine Orientierung nicht. Im zweiten und dritten Bild ((b) und (c)) tritt Blinken auf. Resultierend aus der zeilenweisen Abrasterung ergeben sich inmitten des Fluoreszenzmusters dunkle Streifen für die Dauer, in der sich das Nanoteilchen im Aus-Zustand befindet. Man beachte hierbei, dass für eine Zeile die Aufnahmedauer 500 ms beträgt. Die klare Trennung von An- und Aus-Zustand beweist, dass es sich hier um die Emission eines einzelnen Nanoteilchens handelt. Der permanente Energieeintrag führt letztendlich dazu, dass das SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen während des Rastervorgangs in Bild (d) endgültig (für die Dauer der Messung) in den Aus-Zustand (Bleichen) wechselt.

Während der Aufnahme direkt aufeinander folgender Bilder (des gleichen Probenbereichs) konnte bei einigen Nanoteilchen, vor allem bei der Verwendung von PS als Matrixmaterial, ein interessantes Verhalten bzgl. der Orientierung des TDMs beobachtet werden. Zum einen war ein Wechsel in der Orientierung des induzierten Dipolmoments (Flipping) von einem Bild zum nächsten zu verzeichnen und zum anderen ergab sich in einigen Aufnahmen keine eindeutige Orientierung für das TDM. Letzteres lässt sich damit erklären, dass sich die Orientierung des TDMs während der Abrasterung mehrmals ändert. Aus der Überlagerung der verschiedenen Orientierungen innerhalb des Rastervorgangs resultiert ein verschmiertes Fluoreszenzmuster [106].



**Abbildung 4.5** Serie von Fluoreszenzbildern eines einzelnen SiO<sub>2</sub> NPs, eingebettet in PMMA, unter APDM-Anregung. Die Bilder (b) und (c) sowie (d) zeigen Blinken bzw. Bleichen der PL.

Es sei angemerkt, dass die Umorientierung des Übergangsdipolmoments nur sehr selten beobachtet werden konnte. Dies liegt zum einen daran, dass in solchen Fällen die Partikel nur eine sehr geringe PL-Intensität aufweisen und damit schwerer zu finden sind und zum anderen daran, dass die Verwendung von PS als Polymermatrix sich in einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis niederschlägt.

Aus den Fluoreszenzbildern ist ersichtlich, dass der defektbasierte Absorptionsprozess in den SiO<sub>2</sub> NPs mit einem eindimensionalen Übergangsdipolmoment verbunden ist. Dies legt nahe, dass das emittierte Fluoreszenzlicht auch linear polarisiert ist. Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurde vor die Avalanche-Photodiode ein Polarisationsanalysator gestellt (Polarisationsmikroskopie). Nachdem ein SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit stabiler Lumineszenz ausgemacht werden konnte, wurde dies mehrfach hintereinander abgerastert und bei jedem neuen Rasterprozess der Polarisationsanalysator um einen bestimmten Winkel gedreht. Die integrierte Fluoreszenzintensität  $I_{PL}$  wurde als Funktion des Drehwinkels  $\varphi$  des Polarisationsanalysators aufgezeichnet. Es ergibt sich ein keulenförmiger Kurvenverlauf mit  $I_{PL} \sim \cos^2(\varphi + \alpha)$  und  $\alpha \approx 37^\circ$ , der für linear polarisiertes Licht charakteristisch ist [132]. Dies bedeutet, dass das emittierte Licht der SiO<sub>2</sub> NPs linear polarisiert ist und darüber hinaus wurde gefunden, dass das Übergangsdipolmoment sowohl für den Absorptions- als auch für den Emissionsprozess die gleiche Orientierung besitzt [106].

### Si-Nanokristalle

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden von Si-Nanokristallen erhalten, die auf die gleiche Weise wie die SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen präpariert wurden. Die Si NCs lagen in Pulverform vor und wurden mittels Spin-Coating-Verfahren auf die Substrate aufgebracht. Die Aufnahme der Fluoreszenzbilder erfolgte mit dem gleichen experimentellen Aufbau wie für die SiO<sub>2</sub> NPs. Hier galt es, über die charakteristischen Fluoreszenzmuster des Übergangsdipolmoments für die Anregung der Si NCs den Ursprung der Photolumineszenz zu bestimmen.

Die konfokalen Mikroskopieaufnahmen von einzelnen Si NCs eingebettet in eine Polymermatrix (PMMA und PS) zeigen unter azimuthaler sowie unter radialer Anregung ein



**Abbildung 4.6** Serie von Fluoreszenzbildern, die direkt aufeinander folgend aufgenommen wurden. Während der Anregung des einzelnen Si-Nanokristalls (PMMA-Matrix) sind ein Flipping des TDMs und Bleichen der PL zu sehen. Die Anregung erfolgte mit der APDM.

identisches Verhalten bezüglich der Fluoreszenzmuster wie die SiO<sub>2</sub> NPs, d. h., dass hier auch ein eindimensionales TDM vorliegt. In Abbildung 4.6 ist dies beispielhaft festgehalten. Die kontinuierlich aufgenommene Fluoreszenzserie zeigt einen einzelnen Si-Nanokristall, der mit der azimuthalen Lasermode angeregt wurde. Die Aufnahmezeit für ein Bild beträgt 100 s. Im ersten Bild (a) ist sehr gut die Coffee-Bean-Struktur zu erkennen. Die Projektion des TDMs auf die Substratoberfläche schließt mit der x-Achse einen Winkel von 53° ein. Im nächsten Scanvorgang (Bild (b)) vollzieht sich etwa 145 s nach Beginn der ersten Messung eine plötzliche Neuorientierung des TDMs. Die zwei Pfeile in Bild (b) verdeutlichen diesen Vorgang. Die Rasterung erfolgte dabei, wie bei allen anderen Aufnahmen, von links nach rechts und von oben nach unten. Nun beträgt der mit der x-Achse eingeschlossene Winkel 24°. 300 s nach dem Starten der Aufnahmen ereignet sich ein weiteres Flipping des TDMs, was in Bild (d) festgehalten ist. Nach einer gesamten Bestrahlungsdauer von etwa 7.5 min (465 s) geht der Nanokristall in den Aus-Zustand über und zeigt keine Lumineszenz mehr.

Obwohl in dieser Bildserie das Flipping gleich zweimal (innerhalb von 500 s) registriert werden konnte, sei angemerkt, dass auch im Fall der Si NCs dieses Phänomen nur sehr selten beobachtet wurde. Eine weitere Parallele zu den Ergebnissen der SiO<sub>2</sub> NPs, die nicht explizit in Abbildung 4.6 gezeigt ist, ist das zeilenweise Blinken der Nanokristalle sowie die Tendenz zu stärker ausgeprägten dynamischen Effekten in Polystyrol als Matrixmaterial.

Aus der Analyse von über 300 angefertigten Fluoreszenzbildern zeigt sich, dass die Si NCs gleichermaßen wie die SiO<sub>2</sub> NPs ein stabiles, lineares (eindimensionales) Übergangsdipolmoment mit einer isotropen Verteilung der Orientierung aufweisen. Die durch Dispergieren in einer Toluol/Polymerlösung und anschließendes Spin-Coating präparierten Proben weisen ein identisches optisches Verhalten in den Fluoreszenzaufnahmen auf. Diese Tatsache impliziert, dass der hier verantwortliche Prozess für die Lichtemission in den Si-Nanokristallen Defektzuständen zuzuschreiben ist. Im Zusammenhang mit den nachfolgend präsentierten Resultaten der Photolumineszenzspektroskopie und Lebensdauerermessungen erfolgt eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse in Abschnitt 4.2.3.

#### 4.2.2 Photolumineszenzspektren und Lebensdauerermessungen

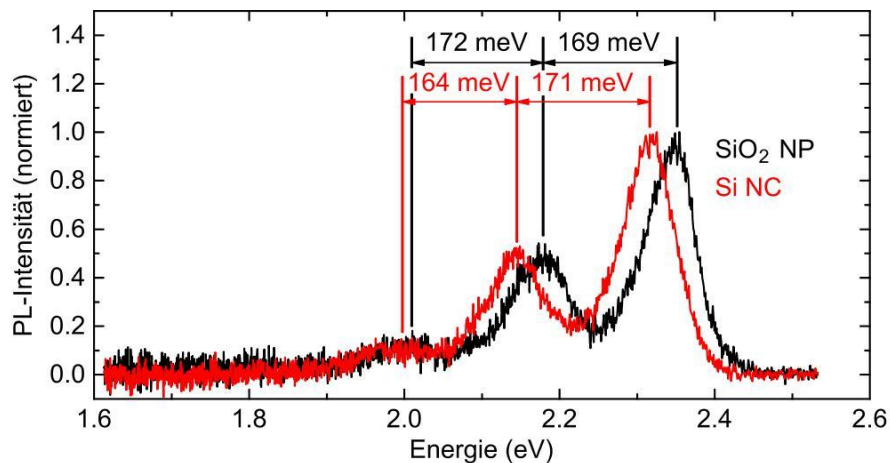
Zur Aufnahme der Photolumineszenzspektren und der Decay-Kurven einzelner Nanopartikel wurde ein gepulster Diodenlaser mit einer Repetitionsrate von 10 MHz bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 473$  nm (2.62 eV) als Anregungslichtquelle verwendet. Die experimentellen Details zum Aufbau sind in Abschnitt 3.4 zu finden. Auf Grund der identischen Ergebnisse, die sich für beide Nanosysteme (in einer Polymermatrix) aus den Fluoreszenzbildern ergeben haben, wird im folgenden Abschnitt nicht explizit in SiO<sub>2</sub> NPs und Si NCs unterteilt.

**Photolumineszenzspektren** Zu Beginn soll festgehalten werden, dass auch bei der Aufnahme der PL-Spektren sich PMMA als das besser geeignete Matrixmaterial erwies. Hier ergaben sich die Spektren mit dem besten Signal-zu-Rausch-Verhältnis [106]. In Ab-



bildung 4.7 wird ein Vergleich zwischen zwei ausgewählten PL-Kurven eines einzelnen SiO<sub>2</sub> NPs (schwarze Kurve) und Si NCs (rote Kurve) gezeigt, die beide jeweils in PMMA eingebettet sind. Es ist zu beachten, dass hier die PL-Spektren als Funktion der Emissionsenergie  $I_{PL}(E)$  dargestellt sind. Bei der Umrechnung der ursprünglich als Funktion der Wellenlänge  $I_{PL}(\lambda)$  gemessenen Spektren muss der Jacobi-Faktor berücksichtigt werden, d. h. die gemessene PL-Intensität muss durch  $\frac{dE}{d\lambda}$  geteilt werden. Direkt zu erkennen ist, dass sich für beide Nanosysteme nahezu identische Emissionsspektren, die leicht zueinander verschoben sind, ergeben. Die PL-Spektren sind durch mehrere gut aufgelöste Emissionsbanden charakterisiert. Der Hauptpeak im kurzwelligen Spektralbereich wird als Null-Phononlinie bzw. Null-Phonon-Bande bezeichnet. Die niederenergetischen Nebenspektren mit äquidistantem Abstand werden als Phonon-Banden bezeichnet, da sie mit der Erzeugung von Gitterschwingungen in Verbindung gebracht werden. Das Maximum der Null-Phononlinie liegt bei beiden Spektren zwischen 2.3 und 2.4 eV. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Null-Phonon-Bande und der ersten Phonon-Bande betragen im Fall des SiO<sub>2</sub> NPs 79 meV bzw. 100 meV und im Fall des Si NCs 82 meV bzw. 97 meV. In der Literatur sind Werte für die FWHM in der Emission von einzelnen Si NCs [26,27,133] bzw. porösen Si-Nanoteilchen [20] von  $\sim 100$  meV angegeben. Damit ist die hier bestimmte Linienbreite der Null-Phonon-Emission von etwa 80 meV (bei Raumtemperatur) sogar etwas schmaler.

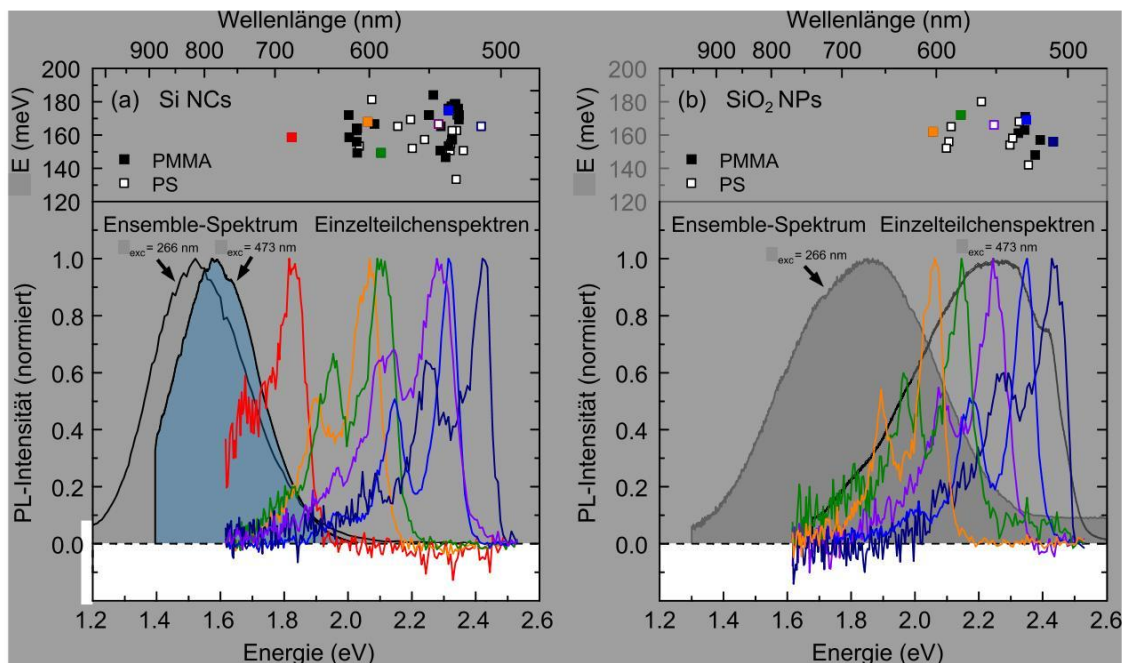
Weiterhin sind in Abbildung 4.7 die Werte für die Separation der bereits angesprochenen phononenbezogenen Emissionsbanden eingetragen. Zu erkennen ist, dass sich nahezu identische Werte von rund 170 meV ergeben und dass die zweite Bande mit der niedrigsten Emissionsenergie den doppelten Abstand aufweist. Aus der Analyse aller aufgenommenen PL-Spektren ergibt sich im Mittel eine Separation zwischen den Peakmaxima von  $(160 \pm 20)$  meV. In [134] ist die longitudinal optische Mode (LO<sub>3</sub>) in SiO<sub>2</sub> mit einer Energie von 156 meV angegeben. Somit kann der energetische Abstand der Emissionsbanden der asymmetrischen –Si–O–Si– Streckschwingung, bei der benachbarte Sauerstoffatome in



**Abbildung 4.7** Vergleich der Photolumineszenzspektren eines einzelnen Si NCs (rote Kurve) und eines einzelnen SiO<sub>2</sub> NPs (schwarze Kurve), die jeweils in eine dünne Schicht PMMA eingebettet sind.

Phase und parallel zur Achse der zwei Si-Atome schwingen, zugeordnet werden [135]. Im Fall der Si-Nanokristalle kommt, in Anbetracht von vorhandenen Defektzentren in der Grenzschicht zwischen Si-Kern und Oxidhülle, auch eine Kopplung mit der Streck-schwingung der =Si=O Doppelbindung, die mit einer Energie von  $\sim 151$  meV ( $\sim 1220$  cm<sup>-1</sup>) berechnet wurde [136], als mögliche Phononmode in Frage [26, 137].

In Abbildung 4.8 wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse der spektral aufgelösten Photolumineszenzmessungen individueller Nanoteilchen beider Systeme sowie ein Vergleich mit den Photolumineszenzkurven der entsprechenden Ensembles gezeigt. Die linke Darstellung fasst die Ergebnisse der Si-Nanokristalle zusammen und die rechte Darstellung die der SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen. Beide Graphen zeigen jeweils den gleichen Wellenlängenbereich mit einer Auswahl von mehreren (normierten) Einzelpartikelspektren. Als Polymermatrix wurde PMMA oder PS verwendet. Beiden Nanosystemen gemein ist, bis auf eine Ausnahme (rote Kurve), der schmale Emissionsbereich von 2.0 bis 2.5 eV, in dem die Hauptbande der Einzelpartikelspektren zu finden ist. Dabei repräsentieren die rote bzw. orange Kurve die kleinste gemessene Energie des Null-Phonon-Peaks und die dunkelblauen Kurven jeweils die höchste gemessene Energie. Die blauen Kurven in beiden Darstellungen sind



**Abbildung 4.8** Untere Darstellung: Photolumineszenzspektren (in Farbe) individueller Si NCs (linkes Diagramm) und SiO<sub>2</sub> NPs (rechtes Diagramm). Die experimentellen Daten der gezeigten Einzelpartikelspektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit über jeweils sechs Datenpunkte gemittelt. Die breiten, grau bzw. blau unterlegten Kurven sind die jeweiligen Ensemble-PL-Spektren, die bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 266$  nm und einer Repetitionsrate von 20 Hz bzw. einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 473$  nm und einer Repetitionsrate von 10 MHz gemessen wurden. Obere Darstellung: Die Separation (Phononenergie)  $\Delta E$  zwischen Null-Phonon-Bande und erster Phonon-Bande als Funktion der Null-Phonon-Peak-Energie aufgetragen für alle gemessenen Einzelpartikelspektren. Die farbig hervorgehobenen Symbole beziehen sich auf das jeweilige Einzelpartikelspektrum in der unteren Darstellung [106, 138].

jene, die in Abbildung 4.7 bereits diskutiert wurden. Bei der Verwendung von PS als Matrixmaterial wurden für beide Nanosysteme vermehrt Spektren mit Emissionsenergien größer als 2.5 eV gemessen. Hier sind die Kurven durch den verwendeten Langpassfilter (Kantenwellenlänge bei 510 nm), der zum Blockieren des Streulichts des Anregungslasers dient, verfälscht. Jene Spektren, die durch den Langpassfilter beschnitten wurden, sind nicht in dieser Darstellung bzw. Auswertung berücksichtigt.

Weiterhin ist in Abbildung 4.8, oberhalb der PL-Spektren, die Separationsenergie ( $\Delta E$ ) zwischen dem Maximum der Null-Phonon-Linie und dem Maximum der ersten Phonon-Bande als Funktion der Emissionsenergie der Null-Phonon-Linie aufgetragen. Sie spiegelt die bereits erwähnte Verteilung um den Wert von  $(160 \pm 20)$  meV wider. Die farblich hervorgehobenen Symbole beziehen sich auf das jeweilige Einzelpartikelspektrum. Dabei repräsentieren die ausgefüllten Quadrate PMMA und die offenen Quadrate PS als Matrixmaterial.

Martin *et al.* [26] berichten über konfokale Spektroskopie einzelner Si-Nanokristalle. Die dort vorgestellten Ergebnisse bzgl. der PL-Spektren der Si NCs sowie der statistischen Analyse der Phononkopplung sind identisch mit denen dieser Arbeit sowohl für die Si NCs als auch für die SiO<sub>2</sub> NPs. In [26] werden zwei Häufungspunkte in der Verteilung der Einzelteilchenspektren bei einer Energie von etwa 2.1 eV und etwa 2.3 eV beobachtet, die mit der Aufhebung des Quantum-Confinements in Verbindung gebracht werden. Ein möglicher Widerspruch dieser Interpretation mit den aktuellen Ergebnissen der amorphen SiO<sub>2</sub> NPs wird in der diesem Abschnitt zugehörigen Diskussion genauer erörtert.

Ein wichtiger Aspekt in der Einzelteilchenuntersuchung ist die Verbindung zu den Ensemble-Eigenschaften. Hier beobachtet man die PL, die sich aus der Mittelung der individuellen Beiträge über mehrere tausend Nanopartikel zusammensetzt. Eine entsprechende statistische Analyse der Daten der einzelnen Teilchen sollte die Eigenschaften des Ensembles wiedergeben. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.8 die PL-Kurven gezeigt (schwarze Kurven mit der grau unterlegten Fläche), die sich aus der Messung am jeweiligen Nanopulver ergeben – dem Ausgangsmaterial, aus dem die Proben für die konfokale Mikroskopie hergestellt wurden. Wie zu erwarten, zeigen die jeweiligen Ensemble-Spektren eine wesentlich breitere, strukturlose Emissionsbande. Auffällig aber ist, dass die Mehrheit der Einzelpartikelspektren sich nicht um das Maximum der Ensemble-PL verteilen. Zu beachten ist, dass die Aufnahme der Spektren des Ensembles mit einem einfacheren, nicht konfokalen Aufbau (siehe Abschnitt 3.3) erfolgte. Zur Anregung diente die vierte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 266$  nm. Für das SiO<sub>2</sub>-Nanopulver ergibt sich eine breite Emissionskurve (grau unterlegte Kurve in 4.8(b)), die dem entspricht, was Colder *et al.* [11] berichten. Neuere Studien [139] an SiO<sub>2</sub>-Nanopulver zeigen, dass zusätzlich zu der sehr breiten und intensiven „roten“ Bande ( $PL_{\max} \sim 1.9$  eV) eine zweite, weniger intensive „blaue“ Bande mit einem Maximum bei 2.7 eV auftritt. Bezieht man diesen Aspekt mit ein, zeigt sich im höherenergetischen Spektralbereich eine bessere Übereinstimmung der Einzelteilchenemissionen mit der des

Ensembles. Im Fall des Si NC-Ensembles mit einem Maximum der PL-Intensität bei 1.5 eV, typisch für QC-Leuchten, ist kein nennenswerter Überlapp vorhanden.

Um auszuschließen, dass die nicht gegebene Übereinstimmung der Spektren von Ensemble und Einzelteilchen dem unterschiedlichen experimentellen Messaufbau geschuldet ist, wurden ebenfalls mit dem konfokalen Aufbau PL-Messungen am Ensemble durchgeführt. Erfolgt die Anregung des Oxid-Nanopulvers im konfokalen Aufbau, also mit einem Laser mit geringerer Photonenenergie ( $\lambda = 473$  nm), ergibt sich ein Ensemble-PL-Spektrum, das mit der Verteilung der Einzelpartikelspektren sehr gut übereinstimmt. Das entsprechende Ensemble-Spektrum ist in Abbildung 4.8(b) blau unterlegt. Hier zeigt sich, dass beim Vergleich von Ensemble- und Einzelteilchenspektrum die Anregungsenergie eine entscheidende Rolle spielt. Eine nähere Betrachtung dieser Problematik erfolgt in der sich anschließenden Diskussion (Abschnitt 4.2.3). Weiterhin ist die unterschiedliche Repetitionsrate zu beachten. Bei der Verwendung eines 20 Hz-Lasers (Nd:YAG) werden Photonen aus schnellen ( $\sim$  ns) und langsamen ( $\sim$   $\mu$ s) Rekombinationsprozessen mit gleicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, während bei dem hochrepetierenden (quasi-kontinuierlichen) Laser (10 MHz) die schnellen gegenüber den langsamen bevorzugt werden. Aus den Ergebnissen zu Lebensdauermessungen an Oxid-Nanoteilchen in Kapitel 6 geht hervor, dass für die „rote“ PL-Bande ( $\sim$  1.9 eV) eine Lebensdauer im  $\mu$ s-Bereich charakteristisch ist. Wie später gezeigt wird, sind für die angeregten Defektzustände, die PL im höherenergetischen Spektralbereich zeigen, Lebensdauern von einigen Nanosekunden zu verzeichnen. Dies führt dazu, dass sich für die Ensemble-Spektren ein unterschiedliches Bild ergibt.

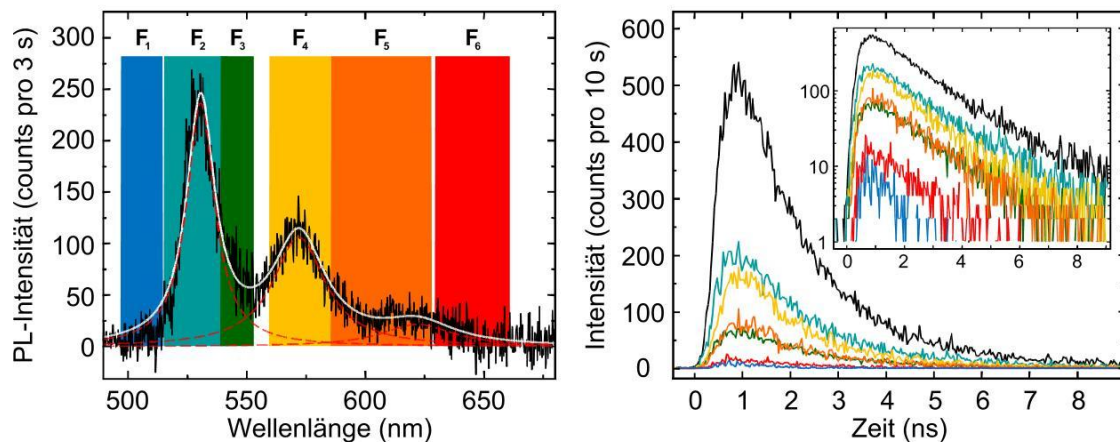
Für die Si NCs in der linken Abbildung ist bei Anregung mit dem hochrepetierenden Laser ( $\lambda = 473$  nm) eine geringe Verschiebung des Ensemble-PL-Maximums von  $\sim$  1.5 eV zu  $\sim$  1.6 eV zu beobachten. Das entsprechende Ensemble-Spektrum ist in Abbildung 4.8(a) ebenfalls blau unterlegt. Die Verschiebung der Ensemble-Spektren ist hier auf die unterschiedliche Repetitionsrate beider Laser zurückzuführen. Mehrere Studien [30, 140, 141] zeigen, dass für die Lumineszenz des Ensembles, die einen relativ breiten spektralen Bereich abdeckt, die mittlere Lebensdauer im angeregten Zustand mit der Energie der emittierten Photonen korreliert. In [30] wird berichtet, dass die Rekombinationsrate der PL von 1.5 bis 1.8 eV exponentiell zunimmt und für Emissionsenergien größer als 1.8 eV sogar noch schneller. Die entsprechenden Werte für die mittlere Lebensdauer sind mit 8 bis 300  $\mu$ s für Energien von etwa 2.3 bis 1.5 eV angegeben. Dies erklärt die geringe Verschiebung der Ensemble-Spektren, da Nanokristalle, die bei höheren Energien emittieren, bevorzugt werden. Die Diskrepanz, die dennoch zwischen Ensemble-PL-Spektrum und Einzelpartikelspektren besteht, zeigt, dass im Fall der Einzelteilchen ein anderer Prozess als QC-PL beobachtet wird. Da die Aufnahme der Ensemble-Spektren ohne Polymermatrix erfolgte, ist ein möglicher Einfluss der Präparationsmethode bzw. der Polymermatrix auf die PL-Eigenschaften nicht auszuschließen. Eine Diskussion dieser Tatsache erfolgt in Abschnitt 4.2.3.



**Lebensdauermessungen** Die Messung der Abklingzeit der Photolumineszenz bietet einen Einblick in die Zeitskala, auf der die Rekombinationsprozesse nach einmaliger Anregung der Nanoteilchen ablaufen. Hierzu wurde über zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung mit Hilfe eines FLIM-Erweiterungsmoduls (FLIM, engl. *fluorescence lifetime imaging microscopy*) die Dauer des angeregten Zustandes einzelner Partikel gemessen.

Die aus den von insgesamt 156 Si NCs und 43 SiO<sub>2</sub> NPs aufgenommenen Abklingkurven ermittelten Lebensdauern zeigen für beide Nanosysteme eine gleiche Verteilung in der Lebensdauer. Die Zeiten für den angeregten Zustand erstrecken sich von 1 bis 13 ns mit einem Maximum der Verteilung bei 4 ns [138]. Es ist offensichtlich, dass Lebensdauern im Bereich von einigen wenigen Nanosekunden für indirekte Halbleitermaterialien nicht mit dem Bild des Quantum-Confinements verträglich sind. Für QC-Photolumineszenz mit Emissionsenergien größer als 2.0 eV liegt die mittlere Lebensdauer im Bereich von einigen 10  $\mu$ s [30].

Betrachtet man die Spektren der Si NCs, die in den Abbildungen 4.7 und 4.8 gezeigt werden, stellt sich zum einen die Frage, ob die Lebensdauer, wie aus Ensemble-Messungen an Si NCs [30] und porösem Silizium [141] bereits bekannt, auch auf Einzelteilchenniveau eine Abhängigkeit von der Emissionsenergie (und damit der Teilchengröße) aufweist. Zum anderen ist unklar, ob die phononenassistierten Übergänge durch eine andere, möglicherweise kürzere Lebensdauer charakterisiert sind als die, die ohne Phononenunterstützung stattfinden. Auf Grund des geringen Signals, was in der Natur der Einzelteilchenspektroskopie liegt, war eine wellenlängenspezifische Messung der Lebensdauer (beispielsweise mit Hilfe eines Monochromators) nicht möglich. Stattdessen wurde zum Zwecke spektral aufgelöster Lebensdauermessungen eine Reihe von schmalbandigen, optischen Filtern (siehe Anhang B.3.2) vor dem Detektor positioniert. Die verschieden farbigen Bandpassfilter



**Abbildung 4.9** Links: Photolumineszenzspektrum eines einzelnen Si-Nanokristalls, der in eine PMMA-Matrix eingebettet ist. Die drei angepassten Gauss-Verteilungen (rote gestrichelte Kurven) ergeben zusammen die weiße Kurve. Die farbigen Rechtecke im Hintergrund der Kurve kennzeichnen den Transmissionsbereich ( $T > 50\%$ ) der verwendeten Bandpassfilter  $F_1$  bis  $F_6$ . Rechts: Zeitliches Abklingen der PL für die verschiedenen Transmissionsbereiche. Die schwarze Kurve wurde ohne Bandpassfilter gemessen.

mit einer Transmission von  $\sim 98\%$  decken den relevanten Spektralbereich von etwa 500 bis 650 nm ab. Zudem bieten die Bandpassfilter den Vorteil, dass, je nach Lage des Einzelpartikelspektrums, ganze Emissionsbanden in den Transmissionsbereich eines Filters fallen.

Anhand von Abbildung 4.9 soll die Vorgehensweise genauer erläutert werden. In (a) wird das Emissionsspektrum eines in PMMA eingebetteten Si-Nanokristalls gezeigt, an dem Lebensdauermessungen mit Hilfe der verschiedenen Bandpassfilter durchgeführt wurden. Die drei Emissionsbanden werden mit jeweils einer Gaussfunktion (rote, gestrichelte Kurven) simuliert, um den tatsächlichen Beitrag beurteilen zu können. Die farbigen Rechtecke im Hintergrund,  $F_1$  bis  $F_6$ , spiegeln den jeweiligen Transmissionbereich (mit  $T > 50\%$ ) der Filter wider. Im vorliegenden Fall bedeutet das, dass beispielsweise mit Filter  $F_2$  vor dem Detektor nur Photonen registriert werden, die im Wesentlichen vom Null-Phonon-Peak stammen. Mit Filter  $F_4$  wiederum werden nur Photonen detektiert, die mit der Anregung eines Phonons einhergehen. Im Transmissionsbereich von Filter  $F_3$  überlagern sich die Beiträge der Null-Phonon-Bande und der ersten Phonon-Bande.

Darstellung (b) in Abbildung 4.9 zeigt die zu jedem Filter gemessenen und entsprechend eingefärbten Decay-Kurven in linearer und in semi-logarithmischer (Inset) Skalierung. Die schwarze Kurve repräsentiert das exponentielle Abklingen des angeregten Zustands ohne Bandpassfilter vor dem Detektor (nachfolgend mit  $F_0$  bezeichnet). Dass es sich hier um die Emission nur eines Teilchens handelt, belegt das monoexponentielle Verhalten der Decay-Kurven in der semi-logarithmischen Darstellung. Durch Anpassen einer einfachen Exponentialfunktion  $A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$  ergeben sich die nachfolgend genannten Werte für die Lebensdauer  $\tau_i$  in Nanosekunden.

$\tau_0$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$
1.59	1.33	1.70	1.68	1.53	1.55	1.59

In Anbetracht des experimentellen Fehlers, der unter Berücksichtigung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei 0.15 ns liegt, können innerhalb der experimentellen Unsicherheit alle ermittelten Lebensdauern für die verschiedenen Spektralbereiche als gleich angesehen werden. Aus der Mittelung über alle Werte ergibt sich eine mittlere Lebensdauer von  $(1.55 \pm 0.15)$  ns. Dass  $\tau_1$  eine größere Abweichung aufweist, liegt an dem nur sehr geringen Signal, das am Detektor registriert wird. Man beachte hierzu in Abbildung 4.9(a) den Anteil der PL-Kurve, der in den Transmissionsbereich von Filter  $F_1$  fällt. Dadurch ist die Bestimmung der PL-Lebensdauer aus der Decay-Kurve mit einer größeren Unsicherheit verbunden. Ein weiterer Punkt ist das jeweilige Flächenverhältnis, dass sich aus der Messung ohne und mit Bandpassfilter ergibt. Setzt man die Fläche, die unter der PL-Kurve jeweils durch den entsprechenden Farbfilter definiert ist, relativ zur Fläche, die sich unter den spektral selektierten Decay-Kurven ergibt, so zeigt sich im Vergleich mit dem Flächenverhältnis, das sich aus den jeweiligen Integralen ohne Bandpassfilter bestimmt (schwarze Kurven), dass die größte Abweichung 9 % beträgt. Dabei ist die Messung mit Filter  $F_1$  wegen des geringen Signals ausgenommen. Eine detaillierte Auflistung der berechneten Werte für die jeweiligen Flächen ist im Anhang C.2.2 zu finden.

### 4.2.3 Diskussion

**Fluoreszenzbilder des Übergangsdipolmoments** Zuerst sollen die Fluoreszenzbilder zur Visualisierung des Übergangsdipolmoments beider Nanosysteme diskutiert werden. Obwohl der beugungsbegrenzte Fokus des Mikroskopobjektivs viel größer ist, als das zu untersuchende Nanoteilchen selbst, ist es möglich mit Hilfe der Lasermodes höherer Ordnung in den Fluoreszenzbildern zwischen der Emission eines einzelnen Nanoteilchens und der eines Ensembles zu unterscheiden. Die Wechselwirkung des beispielsweise azimuthal polarisierten Anregungslaserstrahls mit einem linearen (eindimensionalen) Dipolmoment führt zu dem typischen Muster einer Coffee Bean. Bei mehreren Nanoteilchen hingegen, jeweils mit einem linearen TDM unterschiedlicher Orientierung, ergibt sich aus der Überlagerung der Emissionsbeiträge ein verschmiertes, ring- bis punktförmiges Muster. Die Tatsache, dass scharfe Coffee-Bean-Fluoreszenzmuster beobachtet werden, zeigt, dass individuelle, voneinander separierte Nanoteilchen vorlagen und untersucht wurden. Sowohl für die SiO<sub>2</sub> NPs als auch für die Si NCs wurden ausschließlich Coffee-Bean-Muster beobachtet. Für die Si NCs heißt das, dass (unter Berücksichtigung der Präparationsmethode) in diesem Fall die Oxidhülle der Nanokristalle die PL-Eigenschaften bestimmt.

In den meisten konfokalen Fluoreszenzaufnahmen ist die Ausrichtung des TDMs bzw. das Anregungsmuster stabil über die Zeit der Anregung bzw. Beobachtung. Dabei ist zu bedenken, dass ein Nanoteilchen während eines Rastervorgangs zur Aufnahme eines Fluoreszenzbildes ( $\sim 100$  s) mehrere Millionen Male mit dem kontinuierlichen Laser angeregt wird. Zusammen mit den Ergebnissen der Polarisationsmikroskopie, die zeigen, dass das induzierte Dipolmoment für Absorption und Emission die gleiche Orientierung aufweist, lässt sich schlussfolgern, dass einerseits immer derselbe Defektzustand angeregt wird und dass andererseits der strahlende Übergang in den Grundzustand am gleichen Defekt erfolgt. Das wiederum bedeutet, dass zwischen möglichen benachbarten Defektenzentren kein Ladungsträgeraustausch stattfindet.

Vereinzelt wurde ein Umrorientieren (Flipping) des TDMs, teilweise während des Scanvorgangs, beobachtet. Hierbei ist zu beachten, dass eine Veränderung in der Ausrichtung des TDMs nicht mit einer Rotation des untersuchten Nanoteilchens gleichzusetzen ist. Ein Rotieren des Nanopartikels kann auf Grund der vorliegenden Polymermatrix ausgeschlossen werden. Die Umrorientierung des Übergangsdipolmoments während des Rastervorgangs ist auf eine Veränderung in der Ladungsverteilung zurückzuführen, die aus dem stetigen Energieeintrag des Lasers resultiert. Zudem können unter kontinuierlicher Anregung strukturelle Umordnungen in der amorphen SiO<sub>2</sub>-Matrix die energetische Lage der vorhandenen Defekte untereinander leicht verschieben.

Mit Hilfe des radial polarisierten Laserstrahls war es möglich, die räumliche Orientierung des TDMs aus den Fluoreszenzbildern zu bestimmen. Aus der Analyse von jeweils mehr als 200 Fluoreszenzbildern, die von SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen sowie Si-Nanokristallen angefertigt wurden, folgt, dass es für beide Nanosysteme keine Vorzugsrichtung in der Orientierung des TDMs gibt. Dies ist auch zu erwarten, da die verwendete Polymerschicht mit etwa

50 nm Dicke eine Wechselwirkung der Teilchen mit dem Substrat ausschließt. Zudem spiegelt die zufällige Ausrichtung des TDMs einen hohen Grad an individueller und unabhängiger Polarisierung wider, was den individuellen Charakter eines jeden einzelnen Nanopartikels hervorhebt [142].

Das Fluoreszenzverhalten der Nanoteilchen zeigt die in der Einzelteilchenspektroskopie typisch auftretenden Phänomene wie Blinken und Bleichen [16, 18, 22, 25, 27]. Dabei hat das jeweils verwendete Polymer einen Einfluss auf die spektrale Dynamik. Anhand der Strukturformeln der Polymere (siehe Abbildung 3.6) ist zu erkennen, dass das PMMA-Monomer durch eine polare Gruppe (-COOCH<sub>3</sub>) charakterisiert ist. Diese führt zu einer stärkeren Fixierung der Defektzentren. Die energetisch stabilere Situation für die in den Absorptions- und Emissionsprozess involvierten Defekte spiegelt sich in kontrastreichen Fluoreszenzbildern mit sauber ausgeprägten Fluoreszenzmustern wider. Im Gegensatz dazu sind die Fluoreszenzmuster der Nanoteilchen in der Polystyrol-Matrix weniger gut aufgelöst und durch einen geringeren Kontrast gekennzeichnet. Aus der Einzelmolekülspektroskopie an Farbstoffmolekülen, eingebettet in Polystyrol, ist bekannt, dass die schwach gebundenen Phenyl-Gruppen (der Benzolrest R-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sich merklich auf die spektrale Dynamik auswirken [143].

**Vergleich der PL-Spektren von Ensemble und Einzelteilchen** Die breite Lumineszenzkurve des SiO<sub>2</sub>-Nanopulvers wurde bereits angesprochen. Erfolgt die Anregung mit einem Nd:YAG-Laser (266 nm bzw. 4.66 eV), entspricht sie dem, was Colder *et al.* [11] berichten. Es wurde auch erwähnt, dass zusätzlich zu der sehr breiten und intensiven „roten“ Bande (PL<sub>max</sub> ~ 1.9 eV) eine zweite, weniger intensive „blaue“ Bande mit einem Maximum bei 2.7 eV auftritt [139]. Bei Anregung mit einer geringeren Energie von 2.62 eV (Anregungslaser des konfokalen Mikroskops) ergibt sich für das SiO<sub>2</sub>-Ensemble eine PL-Kurve, die sehr gut mit der Verteilung der Einzelpartikelspektren übereinstimmt. Die Unterschiede in den Ensemble-Spektren sind in diesem Fall den verschiedenen Anregungslasern (sowie den bereits diskutierten Repetitionsraten) und den damit verbundenen Absorptionsverhalten der diversen Defektzustände geschuldet. Die intensive rote PL-Bande ist dem nicht-brückenbildenden Sauerstoff (NBOHC, engl. *nonbridging oxygen hole center*) zuzuschreiben [11, 70, 71, 73]. Nach [71, 144, 145] befindet sich eine der Absorptionsbanden der NBOHCs ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) bei ~ 4.8 eV. Es ist ersichtlich, dass die Photonenenergie von 4.66 eV des Anregungslasers koinzident mit dem Maximum dieser Absorptionsbande ist, was zu einer wesentlich höheren Effizienz der roten PL-Bande führt. Die „blaue“ PL-Bande hat ihren Ursprung in Sauerstoffvakanz (ODC, engl. *oxygen deficiency center*) [75–77]. Für ODC-Zustände ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ) mit einer PL-Bande bei 2.7 eV (und 4.3 eV) liegt der optische Absorptionsbereich bei 5.0 eV (Übergang vom Grund- in den angeregten Tripletzustand) [145, 146]. Diese können somit ebenfalls mit dem Nd:YAG-Laser angeregt werden.

Hingegen ist im Fall der Einzelpartikelspektren bei der Anregung mit einem Laser mit geringerer Energie (473 nm bzw. 2.62 eV) die Zuordnung von Rekombinationszentren für den

Spektralbereich von 2.0 bis 2.5 eV und den entsprechenden Häufungspunkten (bei 2.125 und 2.325 eV) schwieriger. Die Energie der Photonen des Anregungslasers ist nicht ausreichend, um NBOHCs und/oder ODCs anzuregen. Glinka *et al.* [74] beobachten bei PL-Messungen an thermisch unbehandelten Komposit-SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen (mit Partikelgrößen von 7 nm und 15 nm) eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 2.35 eV und machen mit Wasserstoff passivierte Dangling Bonds ( $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ) an der Oberfläche für die Emission im grünen Spektralbereich verantwortlich. Für Hydroxylgruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) allerdings liegt die optische Absorption im hochenergetischen UV-Bereich bei Energien größer als 7.4 eV [147]. Dies bedeutet, dass die wasserstoffbezogenen Defekte nicht direkt angeregt werden können. Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen zeigen eine Korrelation zwischen der 2.25 eV PL-Bande und dem so genannten  $E'_\delta$ -Defektzentrum [145, 148, 149], einem paramagnetischen Zustand mit einem ungepaarten Spin delokalisiert über mindestens fünf Si-Atome. Das Vorhandensein von kleinen Si-Clustern, die als Absorptionszentren dienen, ist durch die substöchiometrische Zusammensetzung des SiO<sub>x</sub>-Netzwerks der (allgemein mit  $x = 2$  bezeichneten) SiO<sub>2</sub> NPs begünstigt. Trotz der komplett amorphen Struktur, die die in Wasser oxidierten Si NCs laut HRTEM-Aufnahmen aufweisen [11, 120, 139], können lokale kristalline Strukturen nicht ausgeschlossen werden. Zumeist wird eine Abbildung der Netzebenen als eindeutiger Beweis für das Vorhandensein einer kristallinen Struktur herangezogen. Es ist aber zu beachten, dass trotz der Verwendung eines hochauflösenden Mikroskops kristalline Bereiche in den amorphen SiO<sub>2</sub> NPs eine gewisse Mindestgröße haben müssen und eine entsprechende Ausrichtung der Netzebenen zum einfallenden Strahl vorliegen muss, um eindeutig von der umgebenden Oxidmatrix getrennt aufgelöst werden zu können. Bei einer Partikelgröße von etwa 1 nm (wenn man den Netzebenenabstand der (111)-Ebene von 0.3135 nm zu Grunde legt und für eine eindeutige Aussage drei bis vier Ebenen voraussetzt) ist eine klare Unterscheidung zwischen amorpher Matrix und kristallinem Kern bereits nicht mehr gegeben. Somit sind kleine Si-Cluster mit einigen 10 Si-Atomen, die in die amorphe Oxidmatrix eingebettet sind, in HRTEM-Aufnahmen nicht mehr zu identifizieren.

Ein weiterer Punkt, der im Speziellen bei den Si NCs zu beachten ist, ist die Art der Probenpräparation bzw. welchen Einfluss diese auf die Leuchteigenschaften der Si-Nanokristalle hat. Die Si NCs lagen in Pulverform vor und wurden entsprechend der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Standardprozedur für die konfokale Mikroskopie präpariert. Auf Grund der identischen Ergebnisse für die Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs, liegt die Vermutung nahe, dass während der Dispersion des Si-Nanopulvers in Toluol zu Beginn bis hin zur Einbettung in eine Polymermatrix, die kristallinen Si-Nanoteilchen einer möglichen Oxidation unterliegen, die zu einer dickeren Oxidhülle (und einem kleineren Kerndurchmesser) bzw. zu vollständig oxidierten NPs führt. Um dieser Frage nachzugehen, wurden Si NCs mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Präparation erfolgte in gleicher Weise allerdings in höherer Konzentration. Aus den Raman-Spektren geht hervor, dass kristallines Silizium vorhanden ist und somit eine vollständige Oxidation ausgeschlossen werden kann.

Dass für die Si NCs, die in eine Polymermatrix eingebettet sind, ein anderer Prozess als QC-PL beobachtet wird, ist anhand der Diskrepanz zwischen Ensemble-PL-Spektrum und den Spektren der Einzelpartikel ersichtlich. Es ist zu beachten, dass die Aufnahme des Ensemble-PL-Spektrums ohne Polymermatrix erfolgte. Aktuelle Studien [150] an Si NCs eingebettet in verschiedenen dielektrischen Medien, darunter PMMA, zeigen, dass sowohl die PL-Eigenschaften optisch aktiver Zustände, die in der Oxidhülle lokalisiert sind als auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch die interne (Si/SiO<sub>2</sub>) und externe (SiO<sub>2</sub>/Polymer) Grenzfläche bestimmt werden. Der auf Energien > 2.0 eV beschränkte Emissionsbereich erklärt sich durch die starke Lokalisierung des Exzitons in der Hülle bedingt durch das umgebende Medium [26, 64].

Das Auftreten der deutlich ausgeprägten rotverschobenen Seitenbanden wurde bereits mit der gleichzeitigen Erzeugung eines oder zweier Phononen (LO<sub>3</sub> mit ~ 156 meV [134] sowie die Streckschwingung der Si=O-Doppelbindung mit ~ 151 meV [136]) im SiO<sub>2</sub>-Netzwerk erklärt. Ein weiterer Punkt, der im Zusammenhang mit den strahlenden Übergängen an den ≡Si–H Defektzentren in Referenz [74] beobachtet wird, ist die Biegeschwingung der ≡Si–H Gruppe, die als Vielfaches ihrer selbst mit  $\Delta E = 630 \text{ cm}^{-1}$  in den PL-Spektren auftritt. Bemerkenswert ist hier jedoch, dass für die kleineren SiO<sub>2</sub> NPs mit 7 nm Durchmesser der Wert für die ≡Si–H Biegeschwingung bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$  liegt [74], was einer Energie von ~ 150 meV entspricht und damit ebenfalls als mögliche Phononkoppelung in Betracht gezogen werden kann. Die Zunahme der Schwingungsenergie auf etwa den doppelten Wert wird mit einer Wechselwirkung der ≡Si–H-Gruppen mit NBOHCs (≡Si–O·) erklärt, was zur Ausbildung von „interfacial“ Wassermolekülen führt [74].

Weiterhin zeigen die spektral aufgelösten Decay-Messungen der Fluoreszenz eines einzelnen Si NCs keine nennenswerte Abhängigkeit vom gewählten Spektralbereich für die Fluoreszenzlebensdauer. Sowohl für den direkten Übergang vom angeregten in den Grundzustand als auch für die Rekombination unter Erzeugung mindestens eines Phonons ergeben sich identische Lebensdauern, d. h., dass Übergänge mit Phononenbeteiligung den Prozess nicht beschleunigen. Daraus folgt, dass keine QC-PL beobachtet wird. Im Bild des Quantum-Confinements begünstigt ein phononengekoppelter Übergang die Lichtemission auf Grund der indirekten Bandstruktur und erhöht die Emissionsrate.

**Quantum-Confinement oder Defektleuchten** Die Ähnlichkeit der charakteristischen PL-Spektren mit den Ergebnissen von Martin *et al.* [26] wurde bereits angesprochen. Der experimentelle Aufbau ist vergleichbar (Anregungswellenlänge  $\lambda = 482 \text{ nm}$  (2.57 eV)) mit dem in dieser Arbeit, und die Partikel wurden ebenfalls mittels dem Spin-Coating-Verfahren in eine dünne Polymerschicht eingebettet. Zum einen ergeben sich identische PL-Spektren wie in Abbildung 4.7. Dazu sei auf Abbildung 1 in Referenz [26] verwiesen. Zum anderen deckt sich die dort aufgeführte statistische Analyse mit der, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Im Folgenden wird Bezug auf die Abbildungen 2 und 3 in Referenz [26] genommen, welche ebenfalls im Anhang C.2.1 zu finden sind. Im Vergleich zu

Abbildung 2 in [26] zeigt sich für die energetischen Abstände zwischen Haupt- und Nebenbande ebenfalls ein linearer Verlauf mit zunehmender Emissionsenergie, allerdings mit einem geringeren Anstieg. Dies wird beobachtet sich sowohl für die Si NCs als auch für die SiO<sub>2</sub> NPs. Ordnet man die Anzahl der Teilchen der Emissionsenergie ihres Null-Phonon-Übergangs zu, erhält man das in Abbildung C.2 gezeigte Histogramm. Für die Häufigkeit der Spektren bei bestimmten Emissionsenergien ergibt sich ein ähnliches Bild. Weiterhin ist in Abbildung 3 [26] der Verlauf der PL-Intensität aus der Summe aller integrierter Null-Phononlinien festgehalten, wo sich ebenfalls zwei Häufungspunkte bei einer Energie von etwa 2.1 eV und etwa 2.3 eV abzeichnen, die mit der schrittweisen Aufhebung des Quantum-Confinements durch Ladungsträgerlokalisierung erklärt werden. Dabei wird der geringere Energiewert der Lokalisierung des Elektrons in der Grenzschicht (Übergang Si/SiO<sub>2</sub>) bzw. an der Partikeloberfläche (Übergang SiO<sub>2</sub>/Polymer) zugeschrieben. Ab diesem Wert bleibt die Bandkantenenergie des Leitungsbandes konstant, obwohl der Partikeldurchmesser weiter abnimmt. Ab einer Energie von etwa 2.3 eV tritt der gleiche Effekt für die Valenzbandkantenenergie auf [64]. Ein vermeintlicher Widerspruch dieser Deutung ergibt sich aus den Ergebnissen der SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen, die identische PL-Kurven bzgl. Form, spektraler Verteilung sowie energetischem Abstand von Haupt- und Nebenbande aufweisen. Wie bereits erläutert, können trotz des amorphen Charakters der Oxidpartikel kleine Si-Cluster nicht ausgeschlossen werden. Vermutlich dienen diese als mögliche Absorptionszentren für die grüne PL-Bande. An Sauerstoffdoppelbindungen in der Grenzfläche zwischen Si-Cluster und amorpher Matrix relaxieren die Elektronen (Exzitonen) und bedingen eine größenunabhängige Emission bei 2.1 eV, was den ersten (niederenergetischen) Häufungspunkt erklärt. Die Dominanz des Häufungspunktes bei 2.3 eV ergibt sich aus dem Emissionsverhalten der mit Wasserstoff passivierten Dangling Bonds ( $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ). Vermutlich korreliert hier die Lage des Maximums der grünen Bande bei 2.35 eV [74] mit der Verteilung der Einzelpartikelspektren.

### 4.3 Freistehende Si NCs

Die im vorherigen Abschnitt 4.2 präsentierten Ergebnisse zeigen für die SiO<sub>2</sub> NPs und Si NCs ein identisches Verhalten bzgl. der gemessenen Photolumineszenzspektren und bzgl. des Übergangsdipolmoments in den Fluoreszenzaufnahmen. Das für die Si NCs zu erwartende dreidimensionale TDM in Form ringförmiger Fluoreszenzmuster konnte nicht beobachtet werden [128]. Trotzdem ist dies kein ausreichender Beweis dafür, dass diese Ergebnisse das Defektleuchten als einen allgemein gültigen Prozess in der Emission von Si NCs herausstellen. Laufen zwei Prozesse parallel ab (im Fall der Si NCs stehen sich das Defektleuchten und das Quantum-Confinement-Leuchten gegenüber), kommt den aus der Lebensdauer resultierenden Emissionseffizienzen eine entscheidende Rolle in der Einzelteilchendetektion zu. In Anbetracht der unterschiedlich langen Lebensdauern beider Rekombinationsprozesse galt es, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in dem Maße zu erhöhen, dass

auch die exzitonische Rekombination mit einer sehr geringen PL-Intensität noch detektiert werden kann. Dazu wurde die Aufnahmezeit für ein Fluoreszenzbild vervierfacht, d. h. bei 5 ms pro Pixel wurde die Bildgröße auf  $200 \times 200$  Pixel erweitert und im Fall der Photolumineszenzkurven die Messzeit für ein Spektrum auf 10 min erhöht.

Ein weiterer Punkt, den es zu beachten galt, ist die Art der Probenpräparation. In Abschnitt 4.2.3 wurde der Einfluss einer Polymermatrix auf die PL-Eigenschaften der Si NCs bereits diskutiert. Durch direktes Aufbringen der Si NCs auf das Substrat in der Clusterstrahlapparatur konnten Proben für die konfokale Mikroskopie mit so genannten *freistehenden* Si-Nanokristallen und entsprechend großem Abstand zueinander hergestellt (siehe Abschnitt 3.4.3 werden. Zudem besteht die Möglichkeit, die mittlere Größe der deponierten Si-Nanokristalle in einem gewissen Rahmen zu beeinflussen. Aus der Tatsache heraus, dass für kleine Si NCs ( $d < 2.7$  nm) Oberflächenzustände den Lumineszenzprozess dominieren [64], wurden für die im Folgenden präsentierte Probe die Bedingungen so gewählt, dass eine Größenverteilung vorliegt, die nicht unmittelbar den kritischen Bereich betrifft. Aus der Auswertung der Flugzeitspektren [98] ergibt sich eine Größenverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser bei 4.06 nm mit einer Halbwertsbreite von 1.12 nm.

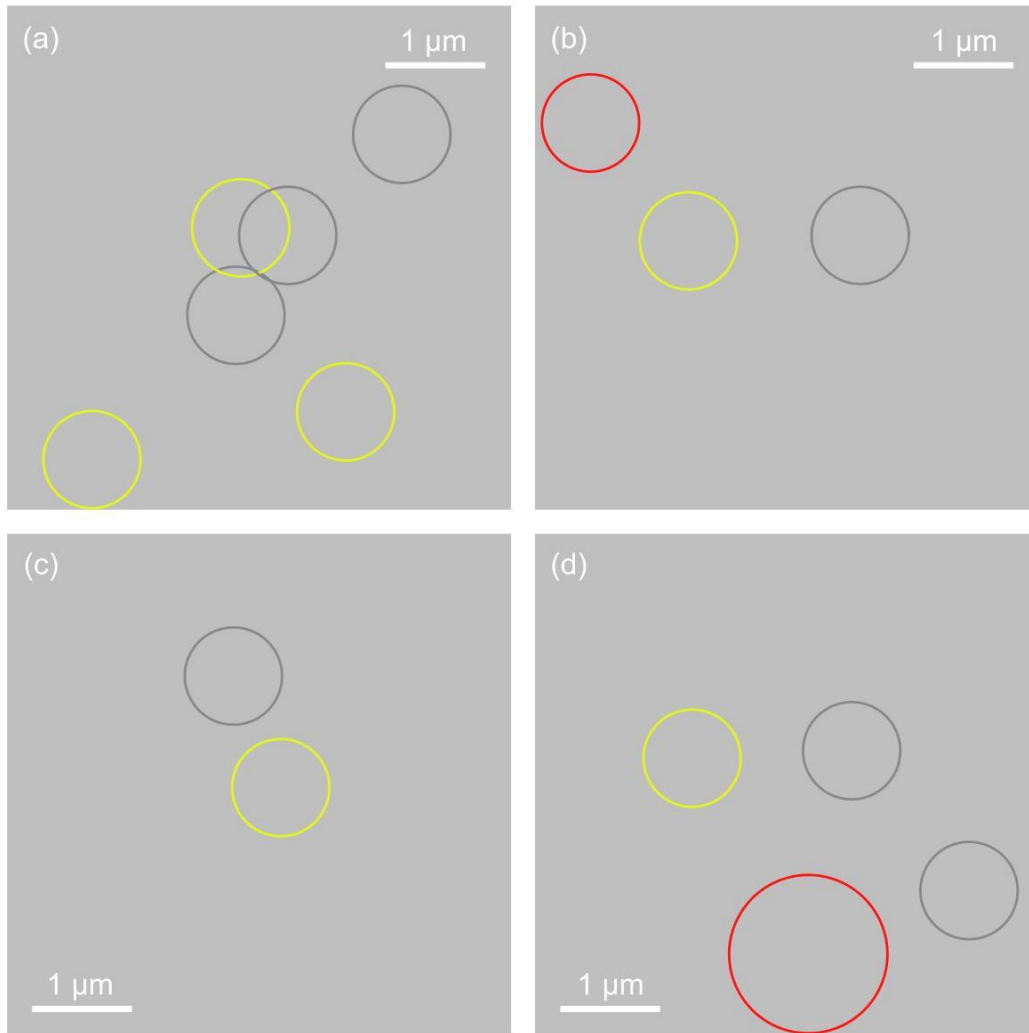
Der Nachteil der freistehenden Si NCs zeigte sich in den ersten Messungen sehr rasch in deutlich stärker ausgeprägten photophysikalisch induzierten Effekten wie Blinken und Bleichen der Lumineszenz. Die fehlende Schutzwirkung des Polymers konnte durch eine Stickstoffatmosphäre und mit einer geringeren Anregungsleistung reduziert werden.

#### 4.3.1 Fluoreszenzbilder des Übergangsdipolmoments

Abbildung 4.10 zeigt typische Fluoreszenzaufnahmen, wie sie von freistehenden Si-Nanokristallen erhalten wurden. Die Si NCs wurden mit der azimuthal polarisierten Lasermode angeregt ( $\lambda = 488$  nm). Die vier Mikroskopieaufnahmen zeigen jeweils einen anderen Probenbereich von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . In allen Bildern sind neben den bereits bekannten Coffee-Bean-Mustern auch ringförmige Anregungsmuster zu erkennen. Es sei daran erinnert, dass diese Informationen innerhalb eines Rastervorgangs gewonnen werden, d. h. dass hier tatsächlich die in Frage kommenden Prozesse, Defektleuchten (Coffee Beans) und QC-PL (Ringe), simultan auftreten. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind jeweils nur einige der Anregungsmuster markiert. Photolumineszenz, die dem Quantum-Confinement zuzuschreiben ist, ist durch gelbe Kreise gekennzeichnet und das Defektleuchten ist mit grauen Kreisen hervorgehoben. Das Verhältnis von Si-Nanokristallen, die Defektleuchten aufweisen, zu denen, die QC-PL zeigen, ist etwa 1.5, d. h. dass trotz der gewählten Größenverteilung (zu größeren Teilchendurchmessern hin) das Defektleuchten überwiegt.

Da die Beschichtung der Substrate in der Clusterstrahlapparatur erfolgte, lässt sich mittels AFM-Messungen an einer identisch hergestellten Probe eine mittlere Anzahl von Nanoteilchen je  $\mu\text{m}^2$  bestimmen und mit der Anzahl vergleichen, die in den konfokalen Mikroskopieaufnahmen in Abbildung 4.10 tatsächlich lumineszieren. Unterscheidet man nicht zwischen Defektleuchten und QC-PL, so ergibt sich eine mittlere Anzahl an lumi-





**Abbildung 4.10** Konfokale Mikroskopieaufnahmen von *freistehenden* Si NCs. Die Anregungsmuster zeigen, dass neben Defekten (Coffee Beans, graue Kreise) auch Exzitonen (Ringe, gelbe Kreise) angeregt werden. Die roten Markierungen in Bild (b) und (d) verdeutlichen die Schwierigkeit in der Interpretation der ringähnlichen Anregungsmuster und werden im Text erläutert.

neszierenden Teilchen von 0.4 Teilchen je  $\mu\text{m}^2$ . Aus den AFM-Aufnahmen ergibt sich eine mittlere Anzahl an deponierten Si-Nanokristalliten von 0.44 Teilchen je  $\mu\text{m}^2$ . Das heißt, dass etwa 90 % aller in der Gasphase abgeschiedenen Si NCs Licht emittieren. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese bemerkenswert hohe Zahl nur als Richtwert gewertet werden soll, da sowohl die konfokale Mikroskopie als auch die Analyse mittels AFM nur lokal begrenzte Informationen über das Ensemble liefern. Credo und Mitarbeiter [21] haben einzelne poröse Si-Nanoteilchen mittels konfokaler Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie untersucht und gefunden, dass nur 2.8 % der vorhandenen Partikel lumineszieren.

Vergleicht man die Stabilität der Fluoreszenz beider Prozesse, so ist deutlich zu erkennen, dass im Fall des Quantum-Confinements die Anregungsmuster mehr Blinken zeigen. Die QC-PL ist durch viele Dunkelphasen unterbrochen, die insgesamt zu einer schlechter aufgelösten Ringstruktur führen. Der Grund liegt in der längeren Lebensdauer im Bereich

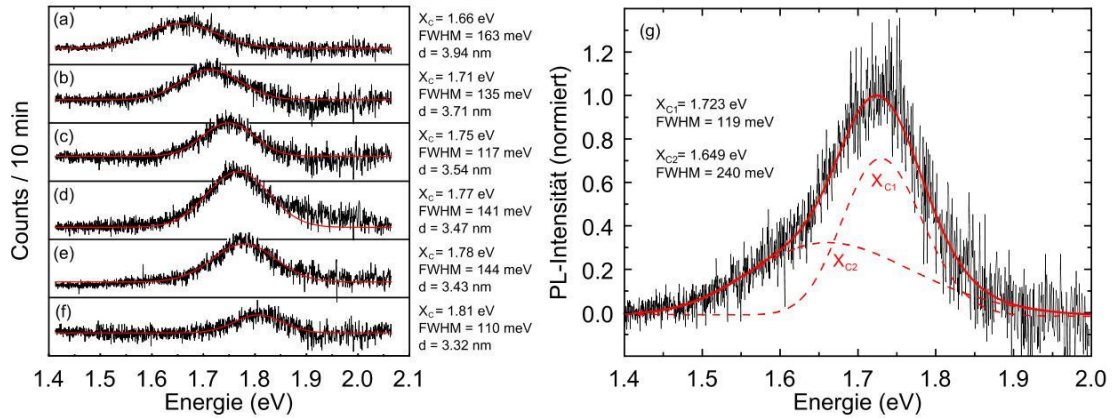
von einigen 10  $\mu$ s. Die Rate für das Einfangen eines Ladungsträgers des Exzitons an einem nichtstrahlenden Defektzustand in der Oxidhülle ist hier höher.

Der rot markierte Bereich in Bild (b) zeigt, dass eine Unterscheidung zwischen QC-PL und Defekt-PL anhand der Fluoreszenzmuster sich teilweise als schwierig gestaltet. Hier ist es nicht eindeutig, ob das ringförmige Muster aus einer Überlagerung von zwei oder mehr Coffee-Bean-Mustern durch Flipping des TDMs entsteht oder ob tatsächlich QC-PL detektiert wurde. Da in allen Aufnahmen die QC-PL durch häufiges Blinken (in Form von dunklen Streifen in den Ringen) auffällt, ist in diesem Fall eher Defektleuchten zu vermuten. In Bild (d) hingegen sind im rot markierten Bereich drei Nanokristalle zu sehen, denen zweifelsfrei QC-PL zugeordnet werden kann.

Die Orientierung des projizierten Übergangsdipolmoments auf die Substratoberfläche hat, wie bei den in ein Polymer eingebetteten SiO<sub>2</sub> NPs und Si NCs, keine Vorzugsrichtung. Auffällig ist aber, dass die Mehrheit der Coffee-Bean-Muster eine geringere Intensität aufweist als die Ringe. Wie bereits erläutert, ist mit der defektbasierten Rekombination eine sehr kurze Lebensdauer verbunden, die sich im Vergleich zur QC-PL in einer höheren Fluoreszenzintensität bemerkbar macht. Dass in diesem Fall die Coffee-Bean-Muster eine geringere Intensität als die Ringe aufweisen, lässt sich damit erklären, dass durch das fehlende Polymer die isotrope Orientierung des TDMs (relativ zum Substrat) aufgehoben wird und auf Grund des direkten Kontakts mit der Substratoberfläche eine Vorzugsrichtung vorgegeben ist. Unter azimuthaler Anregung bedeutet ein schwaches Coffee-Bean-Muster, dass das eindimensionale Übergangsdipolmoment in kleinen Winkeln  $\theta$  zur Flächennormale ausgerichtet ist. Die Definition von  $\theta$  kann dem Koordinatensystem in Abbildung 4.3 entnommen werden. Dies wiederum bedeutet, dass bei der Anregung mit der radial polarisierten Lasermoden ein punktförmiges Anregungsmuster zu sehen sein muss, da hier fast ausschließlich eine Kopplung zwischen der longitudinalen Komponente des elektrischen Feldes mit dem nahezu vertikal ausgerichteten TDM stattfindet. In Aufnahmen von aufeinander folgenden Scans des gleichen Probenbereichs konnte beim Wechsel der Polarisierung von APDM zu RPDM tatsächlich ein punktförmiges Anregungsmuster beobachtet werden.

### 4.3.2 Photolumineszenzspektren

Die nachfolgend gezeigten Photolumineszenzmessungen beziehen sich auf die gleiche Probe, die im vorherigen Abschnitt bzgl. der Fluoreszenzmuster diskutiert wurde. Abbildung 4.11 zeigt sieben PL-Spektren einzelner, freistehender Si-Nanokristalle. Zu erkennen sind Emissionsbanden, deren Lage sich auf den roten Spektralbereich erstreckt und dabei von etwa 685 bis 750 nm (bezogen auf die Maxima der PL-Kurven) variiert. Dieser Emissionsbereich ist in Ensemble-Messungen typisch für Quantum-Confinement-PL [55, 59]. Nach Formel 2.2 [50] kann aus der Emissionsenergie die Teilchengröße abgeleitet werden. Die aus den Wellenlängen bestimmten Emissionsenergien von 1.66 eV (Spektrum (a)) bis 1.81 eV (Spektrum (f)) ergeben sich zu Partikeldurchmessern von 3.94 bis 3.32 nm.



**Abbildung 4.11** Zu sehen sind Einzelteilchenspektren, die von verschiedenen *freistehenden* Si NCs aufgenommen wurden. Die Anregung erfolgte mit der linear polarisierten Gauss-Mode eines gepulsten Diodenlasers bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 473$  nm. Die rechte Darstellung hebt ein Einzelpartikelspektrum mit einer leicht asymmetrischen Verbreiterung hervor, die auf Phononbeteiligung am Emissionsprozess hindeutet.

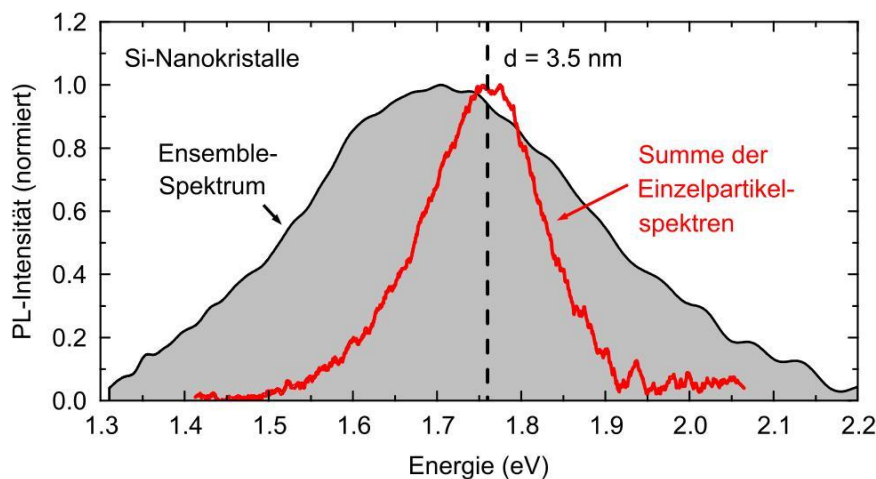
Wie bereits erwähnt ergibt die Auswertung der *in-situ* gemessenen Flugzeitspektren [98] eine Größenverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser bei 4.06 nm. Die natürliche Oxidation bewirkt eine Verschiebung der Größenverteilung zu kleineren Teilchendurchmessern. Nach [31, 54] ist nach vollständiger Passivierung der Nanoteilchen der Durchmesser des kristallinen Kerns um einen Faktor 0.87 kleiner. Daraus ergibt sich eine Verschiebung der gesamten Größenverteilung zu einem mittleren Teilchendurchmesser von 3.57 nm. Zusätzlich führt die unterschiedlich schnelle Oxidation für verschieden große Partikel zu einer Verbreiterung der Größenverteilung. Die rechnerisch aus den PL-Maxima der Einzelteilchen bestimmten Teilchengrößen ((a) 3.94 nm, (b) 3.71 nm, (c) 3.54 nm, (d) 3.47 nm, (e) 3.43 nm und (f) 3.32 nm) zeigen mit der so ermittelten Größenverteilung eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden der Einzelteilchen sind ebenfalls in Abbildung 4.11 angegeben und ergeben sich durch Anpassen einer Gauss-Verteilung an den Kurvenverlauf. FWHMs von 110 bis 163 meV entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten (bei Raumtemperatur) für einzelne Si-Nanokristalle [20, 23, 27, 133, 142]. Die für die Einzelpartikelemission vergleichsweise [15, 17] sehr breiten Emissionsbanden sind den nicht aufgelösten Phonon-Banden zuzuschreiben. Aus theoretischen Berechnungen geht hervor [151], dass relativ breite Emissionsbanden von individuellen Si-Nanokristallen zu erwarten sind, da eines oder mehrere Phononen in den Emissionsprozess involviert sein können und somit die tatsächliche FWHM verbreitern. In der in Abbildung 4.11(g) gezeigten Emissionskurve eines einzelnen Si NCs deutet die leicht asymmetrische Verbreiterung zu kleineren Energien auf eine Phononenbeteiligung am Rekombinationsprozess hin. Die zwei angepassten Gauss-Verteilungen stellen eine mögliche Aufteilung in Null-Phonon- und phononassistenten Übergang dar. Für die Maxima ergeben sich Energien von 1.723 eV und 1.649 eV. Daraus ergibt sich eine Separationsenergie zwischen beiden Peaks



von 74 meV. Allerdings ist es auch möglich, dem Spektrum eine Verteilung anzupassen, in der der energetische Abstand etwa 130 meV beträgt. Die Gitterschwingungsenergie der transversal-optischen (TO) Mode in Silizium ist mit 56 meV angegeben [47] und die der –Si–O–Si– Streckschwingung (TO-Mode) in amorphem Siliziumdioxid mit 133 meV [135]. In Anbetracht der schlecht aufgelösten Phonon-Bande ist jedoch eine eindeutige Zuordnung schwierig. Zudem ist eine zusätzliche Verbreiterung durch die spektrale Diffusion, d. h. eine zufällige Änderung der Form und Lage des PL-Spektrums innerhalb eines Messvorgangs, zu berücksichtigen. In [27] wird über PL-Messungen an einzelnen Si-Nanokristalliten innerhalb poröser Si-Körner berichtet. Bei einer Aufnahmezeit von 30 Minuten liegt hier die spektrale Diffusion in der Größenordnung von 100 meV. Aktuelle Studien [150] an einzelnen Si NCs eingebettet in eine PMMA-Matrix zeigen, dass während einer Messdauer von einigen Sekunden eine spektrale Diffusion im Bereich von  $\approx 20$  meV zu verzeichnen ist.

Abbildung 4.12 zeigt einen Vergleich zwischen dem tatsächlichen Ensemble-Spektrum und der Summe aller gemessenen Einzelteilchenspektren aus Abbildung 4.11. Als Ensemble-Probe dient eine dünne Schicht aus Si NCs, die unter identischen Bedingungen in der Clusterstrahlapparatur hergestellt wurde. Die Aufnahme des Ensemble-Spektrums erfolgte ebenfalls im Aufbau des konfokalen Mikroskops, d. h. mit einem gepulsten Diodenlaser ( $\lambda = 473$  nm). Im Vergleich der Photolumineszenzkurven ist zu erkennen, dass die Summe aller Einzelspektren nur einen relativ schmalen Emissionsbereich abdecken. Die Halbwertsbreite für das gemessene Ensemble-Spektrum beträgt 400 meV und ist damit etwa doppelt so breit wie die für die aufsummierten Einzelkurven (170 meV). Die gestrichelte Linie im Diagramm markiert die Emissionsenergie eines 3.5 nm Si-Nanopartikels. Dass sich alle gemessenen Einzelpartikelspektren um diesen bestimmten Wert konzentrieren, lässt sich damit begründen, dass für Si-Nanokristalle mit einem Durchmesser von  $3.5 \pm 0.5$  nm die Photolumineszenzeffizienz maximal ist [55]. Bedenkt man, dass die Si NCs nur geringe



**Abbildung 4.12** Vergleich zwischen dem Ensemble-Spektrum der Si NCs (grau unterlegte Fläche) und der Summe der Einzelpartikelspektren (rote Kurve). Die vertikale, gestrichelte Linie markiert die Emissionsenergie eines Si NCs mit einem Durchmesser von  $d = 3.5$  nm.

Emissionsraten aufweisen, die trotz der Quantisierung auf den noch immer präsenten indirekten Charakter zurückzuführen sind, und dass die konfokale Einzelteilchenspektroskopie auf leuchtstarke Emitter angewiesen ist, erklärt sich, dass nur die Teilchen mit der intensivsten Emission detektiert werden.

Eine weitere Serie von Einzelteilchenspektren einer anderen Probe mit einer über die Flugzeit-Massenspektrometrie gemessenen Größenverteilung um 3.05 nm (dieser Wert ist bzgl. der zu erwartenden Oxidation bereits korrigiert) bestätigt die in Abbildung 4.11 gezeigte Verteilung.

### 4.3.3 Diskussion

Zu Beginn bleibt festzuhalten, dass die Art der Probenpräparation einen merklichen Einfluss auf die Photolumineszenzeigenschaften hat. Werden die Si-Nanokristalle in ein Polymer eingebettet, ist ausschließlich defektbasierte Lumineszenz zu beobachten. Hingegen konnten für *freistehende*, sauerstoff-passivierte Si NCs PL-Kurven gemessen werden, die mit dem Modell des Quantum-Confinements übereinstimmen. Ein weiteres Argument für QC-PL ergibt sich aus dem Vergleich zwischen gemessenem Ensemble-Spektrum und der Summe der Einzelteilchenspektren. Die spektrale Verteilung der Einzelteilchenspektren sowie der Intensitätsverlauf der Lumineszenz von Spektrum zu Spektrum (siehe linke Darstellung in Abbildung 4.11) entspricht dem von Ledoux *et al.* [55] gefundenen Bild, dass im Modell des Quantum-Confinements Si-Nanokristalle mit Kerndurchmessern um 3.5 nm die höchste Quantenausbeute aufweisen. Dass für größere Partikel die PL-Effizienz abnimmt, liegt an dem geringeren Überlapp der Wellenfunktionen der Ladungsträger im k-Raum und an der höheren Defektdichte und damit höheren Wahrscheinlichkeit für nicht-strahlende Rekombination [57]. Für Partikelgrößen kleiner als 3.5 nm nimmt die PL-Ausbeute ebenfalls ab. Hier werden strahlende Übergänge durch freie Oberflächenbindungen unterdrückt. Für kleinere Partikel nimmt die Krümmung der Oberfläche zu, wodurch eine vollständige Passivierung erschwert wird.

Allgemein zeigen die Spektren der freistehenden Si NCs trotz einer Messdauer von 10 Minuten (im Vergleich zu 0.5 s Aufnahmezeit für Spektren der in ein Polymer eingebetteten Partikel) ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das liegt einerseits an der geringen Emissionsrate der Nanokristalle. Andererseits kommt hinzu, dass der zeitliche Verlauf der Emission eines einzelnen Quantenpunkts durch Blinken charakterisiert ist. Messungen des zeitlichen Emissionsverhaltens im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass die Nanoteilchen typische Aus-Zeiten von einigen Millisekunden aufweisen, aber teilweise auch mehrere zehn Sekunden bis Minuten im Aus-Zustand sind, bevor sie wieder in den An-Zustand übergehen.

Die Mehrheit der Si-Nanokristalle zeigt jedoch Defektleuchten. Das ermittelte Verhältnis zwischen beiden Rekombinationsprozesse (Anzahl der Teilchen) liegt bei 1.5. Dass überwiegend Rekombinationen an Defektzuständen beobachtet wurden, ist auf die unterschiedlich

lange Lebensdauer zurückzuführen, auf die Anregungswellenlänge sowie darauf, dass in der konfokalen Mikroskopie leuchtstarke Emitter einfacher zu detektieren sind. In diesem Zusammenhang ist die enorm hohe Ausbeute an leuchtenden Nanokristallen bemerkenswert. Aus vergleichenden AFM-Messungen zeigt sich, dass über 90 % der abgeschiedenen Partikel lumineszieren, unabhängig von der Art der strahlenden Rekombination (QC-PL oder Defekt-PL). Dies wiederum bedeutet, dass die typischen breiten PL-Kurven, die sich aus Messungen an Ensemble-Proben ergeben, als eine Überlagerung der Beiträge beider Prozesse betrachtet werden müssen (für den energetischen Bereich ab 2.0 eV). Inwieweit sich in einem einzelnen Si-Nanokristall QC-PL und Defektleuchten gegenseitig bedingen, bleibt offen, da ein Wechsel des Anregungsmusters zwischen Coffee Bean und Ring bzw. eine Überlagerung beider Zustände nicht beobachtet wurde.

Abschließend sei erwähnt, dass mit den optimierten Detektionsbedingungen auch die in einem Polymer eingebetteten Si NCs erneut untersucht wurden. Hier wurden sowohl in den Fluoreszenzbildern als auch in den Photolumineszenzspektren keine Anzeichen für eine exzitonische Anregung bzw. Rekombination beobachtet.

# KAPITEL V

---

## Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> - Nanokristalle

---

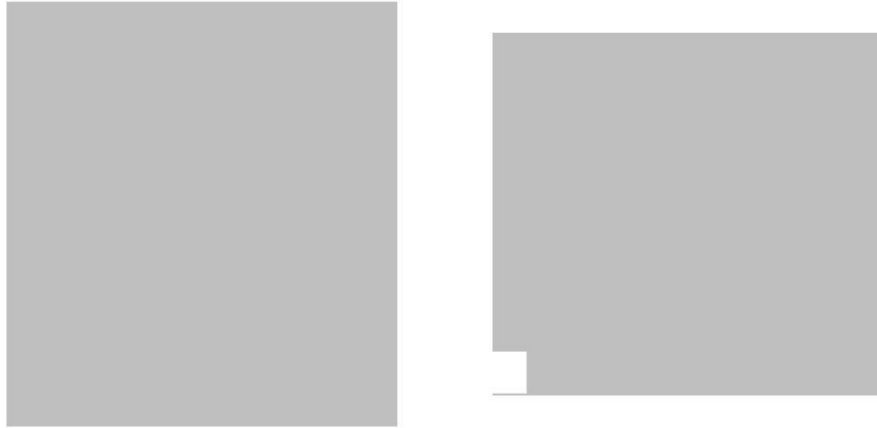
In diesem Kapitel wird die Möglichkeit der Herstellung von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristallen durch Laserpyrolyse von Silan und German untersucht. Ausgehend von verschiedenen Silan-zu-German-Verhältnissen wird die atomare Zusammensetzung der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Nanokristalle erfolgt mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM). Mittels spektral aufgelöster und zeitaufgelöster Spektroskopie mit besonderem Augenmerk auf die zeitliche Entwicklung werden die Photolumineszenzeigenschaften der Mischkristalle untersucht und mit denen reiner Si NCs verglichen.

Zu Beginn jedoch sollen die wesentlichen physikalischen Eigenschaften von Germanium sowie die theoretisch zu erwartenden Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Si NCs durch Hinzufügen von Germanium kurz dargestellt werden.

**Elementares Germanium** Germanium befindet sich in der gleichen Hauptgruppe wie Silizium und weist damit ähnliche physikalische Eigenschaften auf. Germanium ist ebenfalls ein indirekter Elementhalbleiter (siehe Abbildung 5.1) und kristallisiert auf Grund der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung wie Si am häufigsten in der Diamantstruktur. Die Gitterkonstante beträgt 0.5657 nm bei 20 °C [152] und die Bandlücke ist mit 0.67 eV bei 300 K [153] kleiner als für Silizium.

Im Vergleich der elektronischen Eigenschaften weist Germanium acht äquivalente Minima des Leitungsbandes in [111]-Richtung auf. Die effektiven Massen für Elektron und Loch sind kleiner und die Energiedifferenz von 0.13 eV zwischen der indirekten Bandlücke (0.67 eV bei 300 K) und der direkten Bandlücke (0.8 eV bei 300 K) ist ebenfalls kleiner. Zudem ist der Bohrsche Radius  $a$  des freien Exzitons mit  $a_{\text{Ge}} = 17.7 \text{ nm}$  [36] im Vergleich zu  $a_{\text{Si}} = 4.3 \text{ nm}$  [50] deutlich größer. Dies führt dazu, dass Quantisierungseffekte eher auftreten und sich stärker auf die elektronische Struktur um die Bandlücke auswirken.

In Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Volumenkristallen ist es möglich, die Energie der Bandlücke über den Ger-



**Abbildung 5.1** Bandstruktur von Germanium (links) und Brillouin-Zone des fcc-Gitters im reziproken Raum (rechts) [43].

maniumgehalt zu kontrollieren. Mit zunehmendem Anteil an Ge verschiebt sich die Bandlückenenergie kontinuierlich von der von Si zu der von Ge [154]. Zudem verringert sich die räumliche Trennung der Bandextrema im  $k$ -Raum mit zunehmendem Ge-Anteil. Das Minimum des Leitungsbandes, das für Si zwischen dem  $\Delta$ - und X-Punkt liegt (siehe Abbildung 2.1), verschiebt sich in Richtung des  $\Gamma$ -Punktes.

**Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> - Nanokristalle** Überträgt man diese Eigenschaften auf die Nanokristalle, so lässt sich die Bandlückenenergie, neben der Größe der Nanokristalle, auch über den Anteil an Germanium kontrollieren. Anhand einer einfachen Effektive-Massen-Näherung [155] (analog zu der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Näherung für reine Si NCs) zur Berechnung der Bandlückenenergie  $E$  in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser  $d$  lässt sich unter Annahme einer  $E \sim \frac{1}{d^2}$ -Abhängigkeit und verschiedener Ge-Konzentrationen folgendes Bild ableiten. Für Partikel mit einem Durchmesser  $d > 5$  nm ist mit zunehmendem Anteil an Germanium eine kontinuierliche Rotverschiebung der Emissionswellenlänge zu verzeichnen (wie im Fall des Volumenfestkörpers). Für kleiner werdende Partikel jedoch wird ab einem bestimmten Durchmesser ein „crossing“ der Abhängigkeiten beobachtet und die Bandlücke der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Mischnanokristalle ist stets größer als die der reinen Si NCs. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese einfache Näherung für sehr kleine Durchmesser  $d$  ungenau ist. Neuere Berechnungen [156] basierend auf der zeitabhängigen Dichte-Funktional-Theorie widerlegen jedoch das „crossing“-Verhalten von reinen Si NCs und reinen Ge NCs, die jeweils mit Wasserstoff passiviert sind. Zudem wird angenommen, dass durch Germanium auf Grund des stärker ausgeprägten Quantisierungseffekts und der kleineren Bandlücke der Effekt des „Over-Openings“ der Bandlücke für sehr kleine Si-Nanokristalle ( $d < 2.5$  nm) gemindert wird [157].

*Ab initio*-Berechnungen der elektronischen Bandstruktur, durch die optische und strukturelle Eigenschaften von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Kristallen in Abhängigkeit vom Germaniumanteil untersucht wurden, zeigen, dass die Größenabhängigkeit der Bandlückenenergie und der Einfluss der Zusammensetzung der SiGe-Partikel auf die Bandlückenenergie unabhängig von-



einander betrachtet werden können. Zudem geht aus diesen Berechnungen hervor, dass die strahlende Lebensdauer mit zunehmendem Ge-Anteil exponentiell abnimmt [32, 33]. Die steigende Rekombinationsrate resultiert aus dem größeren Überlapp der Wellenfunktionen im  $k$ -Raum, der zum einen durch die bereits erwähnte Verschiebung des Leitungsbandminimums bedingt ist. Zum anderen wirken isolierte Ge-Atome im Si-Gitter als Defektzentren, wodurch ebenfalls die  $k$ -Auswahlregel aufgehoben wird.

Berechnungen basierend auf der Dichte-Funktional-Theorie zeigen den Einfluss eines weiteren Parameters auf die Bandlückenenergie. Neben der Größe der Partikel und der Germaniumkonzentration ist die relative räumliche Verteilung der Ge-Atome bzw. Ge-Cluster bezogen auf die Oberfläche der Partikel ein bestimmender Faktor [157].

Theoretische Berechnungen basierend auf der TB-Methode (TB, engl. *tight-binding*) über Si-Ge bzw. Ge-Si-Schalenstrukturen (so genannte „Nano-Onions“) zeigen, dass kleine (nicht-verspannte) Ge-Nanokristalle (mit  $d < 3$  nm) umgeben von einer verspannten Si-Hülle (mit 0.5 nm Dicke) eine Bandlückenenergie aufweisen, die sich im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet [158]. Andere Berechnungen an freien Nano-Onions ergeben, dass auf Grund unterschiedlicher Oberflächenenergie die Si-Ge-Schalenstruktur stabiler ist als die Ge-Si-Schalenstruktur. Unabhängig vom System wurde zudem eine geringe Tendenz eines Elektronentransfers von Ge zu Si festgestellt [159].

## 5.1 Herstellung, Stöchiometrie und Struktur

Die laserinduzierte Dissoziation der gasförmigen Ausgangsstoffe  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  zur Synthese der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle wurde entsprechend den Bedingungen durchgeführt, die sich an der Clusterstrahlapparatur zur Erzeugung hochreiner Si-Nanokristalle mit intensiver PL bewährt haben [9, 10, 30, 54, 83, 113].

Die Herstellung der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs erfolgte bei einem Druck von 300 mbar im Gasströmungsreaktor, einer Energie von 45 mJ des gepulsten  $\text{CO}_2$ -Lasers, einer Flussrate von  $\Phi_{\text{He}} = 1100 \text{ sccm}^1$  sowie einer konstanten Gesamtflussrate für  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  von  $\Phi_{\text{total}} = 30 \text{ sccm}$  unter Veränderung des Silan-zu-German-Verhältnisses. Unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, das Mischungsverhältnis  $\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$  in einem Bereich von 0 bis 10 % zu variieren.

Direkt nach der Kondensation in der Reaktionszone wird ein Teil der Nanokristalle mit Hilfe einer konischen Düse aus dem Gasströmungsreaktor in einen Clusterstrahl überführt (siehe Abschnitt 3.1.2). In der Zwischenkammer wird über eine Schiebedurchführung ein Probenhalter, auf dem mehrere Substrate angebracht sind, im Clusterstrahl positioniert und die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs werden als dünne Schichten abgeschieden. Die Wahl der Substrate hängt dabei von der nachfolgenden Analyse-methode ab.

<sup>1</sup>sccm = standard cubic centimeter per minute

### 5.1.1 Stöchiometrische Analyse

Mit Hilfe der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS, engl. *Rutherford Backscattering Spectrometry*) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) soll – ausgehend von den Mischungsverhältnissen mit 2.5 %, 5 %, 7.5 % und 10 % GeH<sub>4</sub> – die tatsächliche Konzentration an Germanium in den Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs bestimmt werden. Da parallel zur Abscheidung dünner Schichten im Clusterstrahl auch kontinuierlich Nanopulver aus dem Gasströmungsreaktor in einer Filtereinheit gesammelt wird, muss bei der Auswertung der RBS-Spektren zwischen dünnen Schichten (Clusterstrahl) und Volumenmaterial (Nanopulver, Kapitel 6) unterschieden werden. Bevor auf notwendige Details in der Analyse der RBS-Spektren eingegangen wird, werden im Folgenden wesentliche Aspekte der RBS dargestellt.

#### Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Als zerstörungsarme Methode der Ionenstrahlanalytik, die sowohl massenselektiv als auch tiefensensitiv ist, eignet sich die RBS zur quantitativen Analyse dünner Schichtsysteme bzw. oberflächennaher Festkörperschichten hinsichtlich ihrer Dicke, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Stöchiometrie.

Hochenergetische Projektilionen (1 bis 5 MeV) treffen auf die zu untersuchende Probe (Target) und werden an den oberflächennahen Atomen gestreut. Mit der Streuung der Ionen ist ein charakteristischer Energieverlust durch Energie- und Impulsübertrag auf den Stoßpartner (Targetatome) verbunden. Ein Maß für die Größe des Energieverlustes ist der kinematische Faktor  $k$  des Streuprozesses

$$k = \frac{E_2}{E_0} . \quad (5.1)$$

Dabei sind  $E_0$  und  $E_2$  die Energien des Projektils vor bzw. nach der Streuung.  $E_2$  wird auch als Rückstreuenenergie bezeichnet. Aus der klassischen Mechanik folgt für  $k$

$$k = \left( \frac{\cos \Theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \Theta}}{1 + \frac{M_2}{M_1}} \right)^2 . \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\Theta$  der Rückstreuwinkel,  $M_1$  die Masse des rückgestreuten Ions und  $M_2$  die Masse des am Stoß beteiligten Targetatoms.

Aus Gleichung 5.2 ist ersichtlich, dass, bei elastischer Rückstreuung an der Oberfläche, die Energie  $E_2$  des rückgestreuten Ions nur vom Massenverhältnis  $\frac{M_2}{M_1}$  und vom Rückstreuwinkel  $\Theta$  abhängt. Bei konstanter Masse  $M_1$  des Projektilions nimmt  $k$  mit steigender Masse  $M_2$  zu und mit größer werdendem Rückstreuwinkel  $\Theta$  ab. Das gemessene Energiespektrum stellt direkt ein Massenspektrum dar, da  $k$  monoton mit dem Massenverhältnis  $\frac{M_2}{M_1}$  wächst. Weiterhin ist anhand Gleichung 5.2 zu erkennen, dass der optimale Rückstreuwin-

kel  $\Theta = 180^\circ$  beträgt. Experimentell ist dieser Winkel nicht realisierbar. Typische Rückstreuungswinkel liegen im Bereich von  $\sim 170^\circ$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Streueignis (Rückstreuung) der eingeschossenen Projektilionen an den Targetatomen unter dem Winkel  $\Theta$  auftritt, wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt (Rutherford-Streuquerschnitt)  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  beschrieben.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_P Z_T e^2}{8\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{\left( \cos \Theta + \sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \Theta} \right)^2}{\sin^4 \Theta \sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \Theta}} \quad (5.3)$$

$E$  ist die Energie der Ionen vor dem Stoß und  $Z_P$  und  $Z_T$  sind die Kernladungszahlen von Projektil (P) und Target (T). Aus Gleichung 5.3 folgt, dass schwere Elemente größere Streuquerschnitte aufweisen als leichte Elemente [160, 161].

### Analyse der RBS-Spektren

Die Aufnahme der Rückstreuenspektren erfolgte in der Arbeitsgruppe von Prof. Werner Wesch<sup>2</sup> in Zusammenarbeit mit Ulrich Barth und Tobias Steinbach an einem 3 MV Tandetron-Ionenbeschleuniger durch Beschuss der Proben mit 1.4 MeV  $^4\text{He}^+$ -Ionen. Bei der Auswertung der Spektren ist darauf zu achten, ob es sich bei den untersuchten Proben um dünne Schichten oder Volumenmaterial handelt.

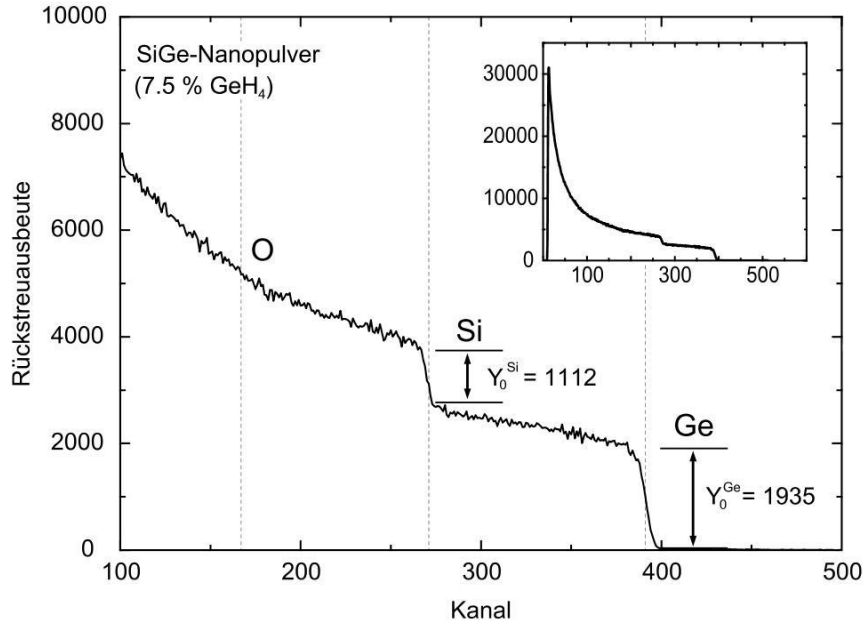
**Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanopulver** Dicke Schichten (einige 100 nm bis  $\mu\text{m}$ ) mit homogen verteilten Komponenten zeigen ein kontinuierliches Rückstreuenspektrum mit stufenförmigem Verlauf. Die Stufen bzw. Kanten entsprechen den an der Oberfläche bzw. in der oberflächennahen Schicht an den verschiedenen Elementen rückgestreuten Teilchen (höchste Energie). Hier wird die elementspezifische Stufenhöhe, also die Höhe der Rückstreausbeute an der Oberfläche  $Y_0$ , zur Bestimmung der relativen Konzentration  $c$  herangezogen. Nach [160] gilt für die Rückstreausbeute

$$Y_0 \propto c \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{E_0} \quad (5.4)$$

Die Stöchiometrie der streuenden Atome ergibt sich aus dem Verhältnis der elementspezifischen Stufenhöhen  $Y_0^{A(i)}$  zu

$$\frac{Y_0^{A(i)}}{Y_0^{A(j)}} \approx \frac{c^{A(i)} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{E_0}^{A(i)}}{c^{A(j)} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{E_0}^{A(j)}} \quad (5.5)$$

<sup>2</sup>AG Ionenstrahlphysik, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena



**Abbildung 5.2** Typisches Rückstreupektrum von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanopulver. Es wird ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums der Probe gezeigt, die mit einem Anteil von 7.5 % German hergestellt wurde. Im Inset wird zur Übersicht das komplette RBS-Spektrum dargestellt. Mit Hilfe einer Eichprobe mit bekannten Elementen ist es möglich, eine Energieskalierung der Kanäle durchzuführen und die Stufen den entsprechenden Elementen zuzuordnen. Die gestrichelten Linien markieren die jeweiligen Kanäle bzw. Rückstreuenenergien an der Oberfläche. Die Stufe bei Kanal 391 gehört zu Germanium, die Stufe bei Kanal 271 zu Silizium und Kanal 167 entspricht Sauerstoff. Die Rückstreuenausbeuten der einzelnen Elemente an der Oberfläche  $Y_0^{A(i)}$  sind angegeben.

Dabei bezeichnet  $A(i,j)$  das jeweilige Element. Unter Verwendung der Näherung  $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right]^{A(i)} \propto \left(Z_T^{A(i)}\right)^2$  (siehe Gleichung 5.3) folgt für das Konzentrationsverhältnis

$$\frac{c^{A(i)}}{c^{A(j)}} = \frac{Y_0^{A(i)}}{Y_0^{A(j)}} \left( \frac{Z^{A(j)}}{Z^{A(i)}} \right)^2. \quad (5.6)$$

Mit der Bedingung  $\sum_i c^{A(i)} = 1$  kann die Stöchiometrie der Probe angegeben werden [161].

Stellvertretend für alle Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanopulver wird in Abbildung 5.2 das Rückstreupektrum der Probe gezeigt, die mit 7.5 % German hergestellt wurde. Zur Aufnahme eines Spektrums wurde das Pulver in einem 1 mm dicken Kupferhalter mit einer Öffnung von 2 mm Durchmesser fixiert. Der Durchmesser des Ionenstrahls wurde mit Hilfe einer Blende auf 1.5 mm eingestellt.

Zu erkennen ist der typische stufenförmige Verlauf. Die Stufe bei Kanal 391 ist Germanium zuzuordnen, das als schwerstes Element in dieser Probe die höchste Rückstreuenenergie aufweist. Die Stufe bei Kanal 271 gehört zu Silizium. Sauerstoff (Kanal 167), der in der Oxidhülle der Nanoteilchen vorhanden ist, ist in diesem Spektrum auf Grund des Anstiegs des RBS-Profils zu niedrigeren Energien nicht aufgelöst. Man beachte, dass nach Gleichung 5.3

der Wirkungsquerschnitt für die Rutherford-Streuung mit kleiner werdender Teilchenenergie zunimmt ( $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{E^2}$ ) und somit die Anzahl der Teilchen, die aus tiefer liegenden Schichten zurückgestreut werden, wächst.

Um die Rückstreuerausbeute für Si und Ge an der Oberfläche zu erhalten, wird eine lineare Regression im nahen Oberflächenbereich durchgeführt (Silizium: Kanal 190 bis 250; Germanium: Kanal 300 bis 360; Untergrund: Kanal 410 bis 460). Es ergeben sich folgende Rückstreuerausbeuten an der Oberfläche:

$$Y_0^{\text{Si}} = 1111.58 \pm 235.74 \text{ (Kanal 271)}$$

$$Y_0^{\text{Ge}} = 1935.15 \pm 275.78 \text{ (Kanal 391)}$$

Nach Gleichung 5.6 folgt mit  $Z^{\text{Si}} = 14$  und  $Z^{\text{Ge}} = 32$  für das Verhältnis von Silizium und Germanium

$$\frac{c^{\text{Si}}}{c^{\text{Ge}}} = 3.01 \pm 0.27.$$

Somit beträgt die atomare Konzentration von Germanium in den mit 7.5 % German hergestellten  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs ( $25.0 \pm 2.7$ ) %.

In der nachfolgend aufgeführten Tabelle 5.1 sind die Verhältnisse und Konzentrationen aller Nanopulverproben zusammengefasst.

$\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$	$\frac{c^{\text{Si}}}{c^{\text{Ge}}}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si} + \text{Ge}}$
2.5 %	$25.4 \pm 2.5$	$(4 \pm 2) \%$
5.0 %	$8.6 \pm 0.6$	$(10 \pm 3) \%$
7.5 %	$3.0 \pm 0.3$	$(25 \pm 3) \%$
10.0 %	$1.5 \pm 0.1$	$(39 \pm 2) \%$

**Tabelle 5.1** Übersicht über die Mischungsverhältnisse der gasförmigen Ausgangsstoffe Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und German ( $\text{GeH}_4$ ) und die aus den RBS-Spektren resultierenden Konzentrationsverhältnisse für Silizium zu Germanium bzw. den Germaniumanteil im  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanopulver.

**$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs (dünne Schichten)** RBS-Spektren dünner Schichten zeichnen sich durch getrennte, nicht überlappende Rückstreupeaks für die einzelnen Elemente aus. Bei sehr geringen Schichtdicken ( $< 100$  nm) – wie im Fall der Proben, die in der Clusterstrahlapparatur hergestellt werden – ist allerdings zu beachten, dass der Energieverlust der Projektionen in der Schicht kleiner ist als die Energieauflösung des Detektors. Dies führt dazu, dass die Höhe und die Halbwertsbreite des RBS-Spektrums verfälscht dargestellt werden. Ist die Breite des (idealen) RBS-Spektrums für eine bestimmte Schichtdicke kleiner als die Detektorauflösung, so ist die Höhe des Signals niedriger. Die elementspezifische Stufenhöhe  $Y_0^{A(i)}$  ist somit keine aussagekräftige Größe mehr und für die Analyse der Stöchiometrie in diesem Fall ungeeignet. Zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses wird hier über die Fläche unter

dem Rückstreupektrum der jeweiligen Elemente integriert, da die Fläche proportional zur Dichte der Targetatome in dem bestrahlten Volumen ist. Nach [162] folgt für die Fläche  $F$

$$F \propto c \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{E_0} . \quad (5.7)$$

Das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c^{A(i)}}{c^{A(j)}}$  ergibt sich aus dem Verhältnis der Flächen  $\frac{F^{A(i)}}{F^{A(j)}}$  zu

$$\frac{c^{A(i)}}{c^{A(j)}} = \frac{F^{A(i)}}{F^{A(j)}} \left( \frac{Z^{A(j)}}{Z^{A(i)}} \right)^2 . \quad (5.8)$$

Die folgende Abbildung 5.3 zeigt einen Ausschnitt aus dem Energiespektrum einer dünnen Schicht von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs, die im Clusterstrahl auf Glaskohlenstoff abgeschieden wurde. Das Mischungsverhältnis  $\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$  der hier gezeigten Probe beträgt ebenfalls 7.5 %. Glaskohlenstoff (Sigradur G) wurde als Substrat gewählt, da auf Grund der Unterschiede in den Ordnungszahlen die Peaks der interessanten Elemente Si und Ge vom Streuspektrum des Kohlenstoffsubstrats deutlich getrennt sind. Analog zu Abbildung 5.2 sind die Peaks bei den Kanälen 391, 271 und 167 den Elementen Germanium, Silizium und Sauerstoff zuzuordnen (gestrichelte Linien). Zusätzlich ist hier im Gegensatz zum RBS-Spektrum des Nanopulvers der Sauerstoff-Peak aufgelöst. Für den Sauerstoff-Peak ist der Beitrag, der vom Substrat (Glaskohlenstoff) stammt, zu berücksichtigen und ebenfalls zu subtrahieren. Der starke Anstieg ab Kanal ~ 100 abwärts ist dem Kohlenstoffsubstrat zuzuschreiben (siehe dazu Inset in Abbildung 5.3). Für die Flächen unter den Rückstreupeaks ergeben sich (nach Abzug des Untergrunds) folgende Rückstreausbeuten:

$$F^{\text{Si}} = 4239.95 \pm 97.52 \text{ (Kanal 205 bis 290)}$$

$$F^{\text{Ge}} = 9323.23 \pm 167.82 \text{ (Kanal 320 bis 405)}$$

$$F^{\text{O}} = 1627.29 \pm 43.94 \text{ (Kanal 145 bis 175)}$$

Das Verhältnis von Silizium und Germanium ergibt sich nach Gleichung 5.8 zu

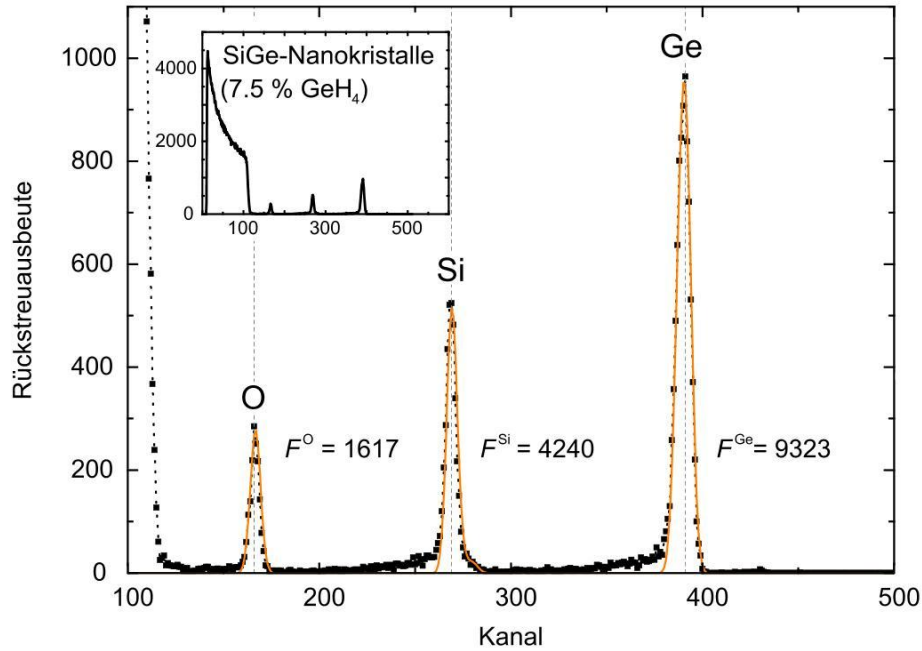
$$\frac{c^{\text{Si}}}{c^{\text{Ge}}} = 2.39 \pm 0.17.$$

Hieraus folgt für die Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs ein atomarer Anteil von  $(29.4 \pm 2.8) \%$  Germanium. Die ermittelte Sauerstoffkonzentration dieser Probe liegt bei  $(44.4 \pm 4.1) \%$ .

Mit Hilfe eines Simulationsprogramms<sup>3</sup> lässt sich das gemessene RBS-Spektrum durch Vorgabe der (ermittelten) Konzentrationsverhältnisse von Silizium, Germanium und Sauerstoff simulieren. Die entsprechende simulierte Kurve (Si = 32.64 %, Ge = 13.64 % und O = 53.72 %) ist in Abbildung 5.3 orange dargestellt.

Die im Clusterstrahl abgeschiedenen Schichten weisen einen Durchmesser von etwa 7

<sup>3</sup>Weiterentwicklung von Ulrich Barth basierend auf dem Programm „RUBSODY“



**Abbildung 5.3** RBS-Spektrum (schwarze Punkte) einer dünnen Schicht  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs deponiert auf Glaskohlenstoff und das entsprechende simulierte RBS-Profil (orange Kurve). Es wird ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums der Probe gezeigt, die mit einem Anteil von 7.5 % German hergestellt wurde. Im Inset ist zur Übersicht das komplette RBS-Spektrum dargestellt. Die Peaks bei Kanal 391, bei Kanal 271 und bei Kanal 167 gehören zu den Elementen Germanium, Silizium und Sauerstoff. Die Rückstreuerausbeuten  $F^{A(i)}$ , die sich aus der Fläche unter den jeweiligen Peaks ergeben, sind angegeben.

bis 8 mm auf. Aus diesem Grund wurden RBS-Spektren an mehreren Positionen auf dem Substrat aufgenommen. Die Analyse aller Spektren zeigt, dass das Germanium über die gesamte Fläche homogen verteilt ist. Die nachfolgend gezeigte Tabelle 5.2 fasst die aus den RBS-Spektren bestimmten Verhältnisse und Konzentrationen aller im Clusterstrahl abgeschiedenen Proben zusammen.

$\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4+\text{GeH}_4}$	$\frac{c_{\text{Si}}}{c_{\text{Ge}}}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si}+\text{Ge}}$
2.5 %	$6.3 \pm 0.4$	$(14 \pm 2) \%$
5.0 %	$5.9 \pm 0.4$	$(14 \pm 2) \%$
7.5 %	$2.4 \pm 0.2$	$(29 \pm 3) \%$
10.0 %	$1.9 \pm 0.2$	$(34 \pm 3) \%$

**Tabelle 5.2** Übersicht über die Mischungsverhältnisse der gasförmigen Ausgangsstoffe Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und German ( $\text{GeH}_4$ ) und die aus den RBS-Spektren resultierenden Konzentrationsverhältnisse für Silizium zu Germanium bzw. den Germaniumanteil der im Clusterstrahl deponierten  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle.

### 5.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, engl. *high-resolution transmission electron microscopy*), die eine direkte Abbildung struktureller Details im atomaren Bereich ermöglicht, wurde gewählt, um Größe, Struktur und Morphologie der in der Gasphase synthetisierten Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle zu untersuchen. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM-3010 (Beschleunigungsspannung von bis zu 300 kV) von Dr. Cornelia Jäger<sup>4</sup> angefertigt. Als Probenträger zur elektronenmikroskopischen Analyse der Nanopartikel dienen mit einem Kohlenstofffilm bedeckte Kupfernetzchen (Lacey-Carbon-Filme, Firma Pelto). Die Nanokristalle wurden analog zu den Proben für die RBS- und PL-Studien direkt im Clusterstrahl abgeschieden.

In Verbindung mit den hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurden die bereits erwähnten EDX-Analysen durchgeführt. Bei der EDX wird zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung kleinster Probenbereiche die für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Die Analysen größerer Probenbereiche (bei niedriger Vergrößerung) bestätigen die mittels RBS gefundenen Germaniumkonzentrationen. In der nachstehenden Tabelle 5.3 sind die aus der EDX-Analyse bestimmten Anteile an Germanium zusammen mit den RBS-Ergebnissen aufgelistet. Gründe für die differierenden Werte der EDX- und RBS-Analyse sowie Unterschiede in der Ge-Konzentration im Nanopulver und in den dünnen Schichten werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert.

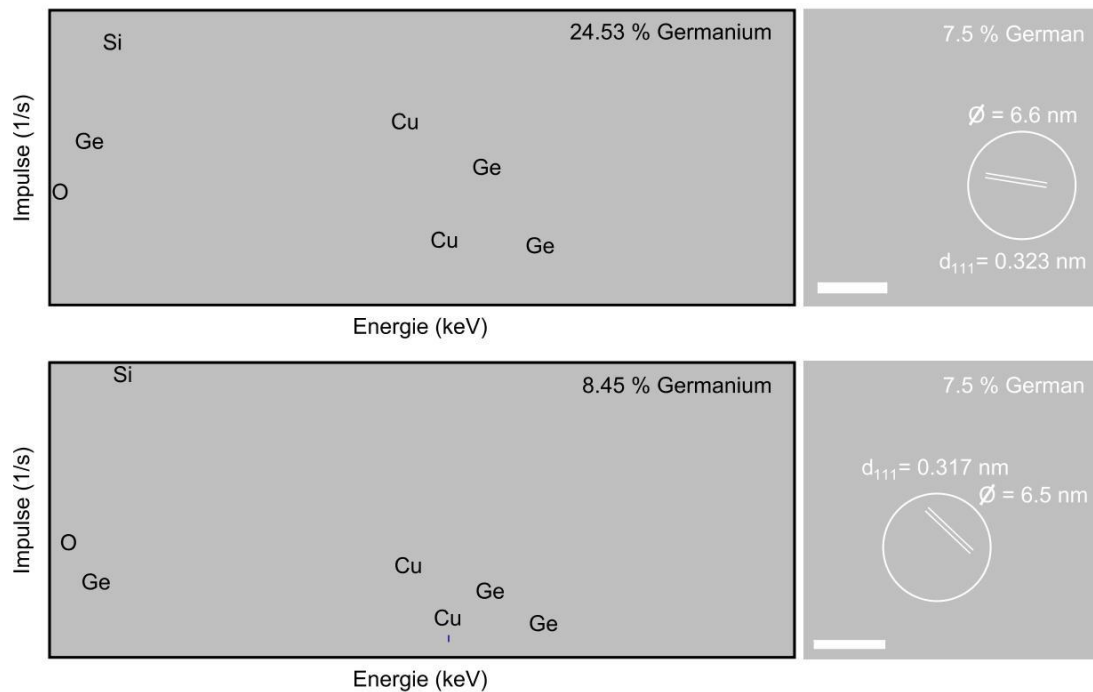
		EDX	RBS (dünne Schicht)	RBS (Pulver)
$\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$	$\frac{c_{\text{Si}}}{c_{\text{Ge}}}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si} + \text{Ge}}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si} + \text{Ge}}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si} + \text{Ge}}$
2.5 %	10.08	(9 ± 4) %	(14 ± 2) %	(4 ± 2) %
5.0 %	7.31	(12 ± 4) %	(14 ± 2) %	(10 ± 3) %
7.5 %	3.25	(24 ± 5) %	(29 ± 3) %	(25 ± 3) %
10.0 %	2.42	(29 ± 5) %	(34 ± 3) %	(39 ± 2) %

**Tabelle 5.3** Übersicht über die Mischungsverhältnisse der gasförmigen Ausgangsstoffe Silan (SiH<sub>4</sub>) und German (GeH<sub>4</sub>) und die aus der Analyse mittels EDX resultierenden Konzentrationsverhältnisse für Silizium zu Germanium bzw. den Germaniumanteil der im Clusterstrahl deponierten Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle zusammen mit den Ergebnissen der RBS-Analyse.

Bei hohen Vergrößerungen sind Aussagen über die Komposition einzelner Nanokristalle bzw. Partikelagglomerate möglich. Die Analyse einzelner Partikel zeigt, dass die Germaniumkonzentration von Partikel zu Partikel teilweise stark variiert. Ein Beispiel dieser Variation wird anhand zweier Einzelpartikelanalysen in Abbildung 5.4 gegeben. Die HRTEM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Spektren der analysierten Partikel wurden von den mit 7.5 % GeH<sub>4</sub> hergestellten SiGe-Nanokristallen, d. h., laut RBS-Analyse

<sup>4</sup>Laborastrophysik und Clusterphysikgruppe, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena





**Abbildung 5.4** EDX-Analyse an einzelnen SiGe-Nanokristallen. Die EDX-Spektren und die hochauflösenden TEM-Aufnahmen stammen von den mit 7.5 %  $\text{GeH}_4$  hergestellten  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristallen, für die mittels RBS-Spektrometrie ein Germaniumanteil von 29 % bestimmt wurde. Aus den EDX-Spektren ergibt sich für den 6.6 nm großen Nanokristall im oberen Bildteil ein Anteil von 24.53 % und für den 6.5 nm großen Nanokristall im unteren Bildteil wurden 8.45 % Germanium bestimmt.

mit einem Anteil von 29 % Ge, angefertigt. In den EDX-Spektren sind neben Kupfer, das vom Kupfernetzchen stammt, die elementspezifischen Peaks für Germanium, Silizium und Sauerstoff zu finden. Die (softwaregestützte) quantitative Analyse der Signalintensitäten liefert für den SiGe-Nanokristall im oberen Teilbild (markiert mit einem Kreis) einen Germaniumanteil von 24.53 %. Hingegen weist der einzelne Nanokristall im unteren Teilbild (ebenfalls markiert mit einem Kreis) nur einen Anteil von 8.45 % Germanium auf. Auf eine genaue Aussage zur stöchiometrischen Zusammensetzung bezogen auf den Sauerstoffgehalt wird hier verzichtet, da die Nachweisgrenze für leichtere Elemente wie Sauerstoff mit einer höheren Unsicherheit verbunden ist.

Es ist anzumerken, dass zwar bei allen Proben eine Variation im Ge-Anteil von Partikel zu Partikel vorzufinden ist, aber so beträchtliche Schwankungen wie in Abbildung 5.4 nur vereinzelt festgestellt werden konnten und daher nicht überzubewerten sind. Speziell im Fall der in Abbildung 5.4 gezeigten Analysen ist zu beachten, dass zum einen die Aufnahme der Spektren an verschiedenen Tagen und auf verschiedenen Bereichen der Probe erfolgte. Zum anderen ist zu erkennen, dass die EDX-Spektren der einzelnen Partikel eine sehr geringe Signalintensität aufweisen, die die quantitative Analyse erschweren. Ferner ist zu berücksichtigen, dass für die Dauer der Aufnahme eines Probenbereiches der Elektronenstrahl selbst Stabilitätsschwankungen in der Probe verursacht und zum Beispiel eine Bewegung des Partikels während der Aufnahme zur Folge hat. Um aus der Analyse einzelner Partikel

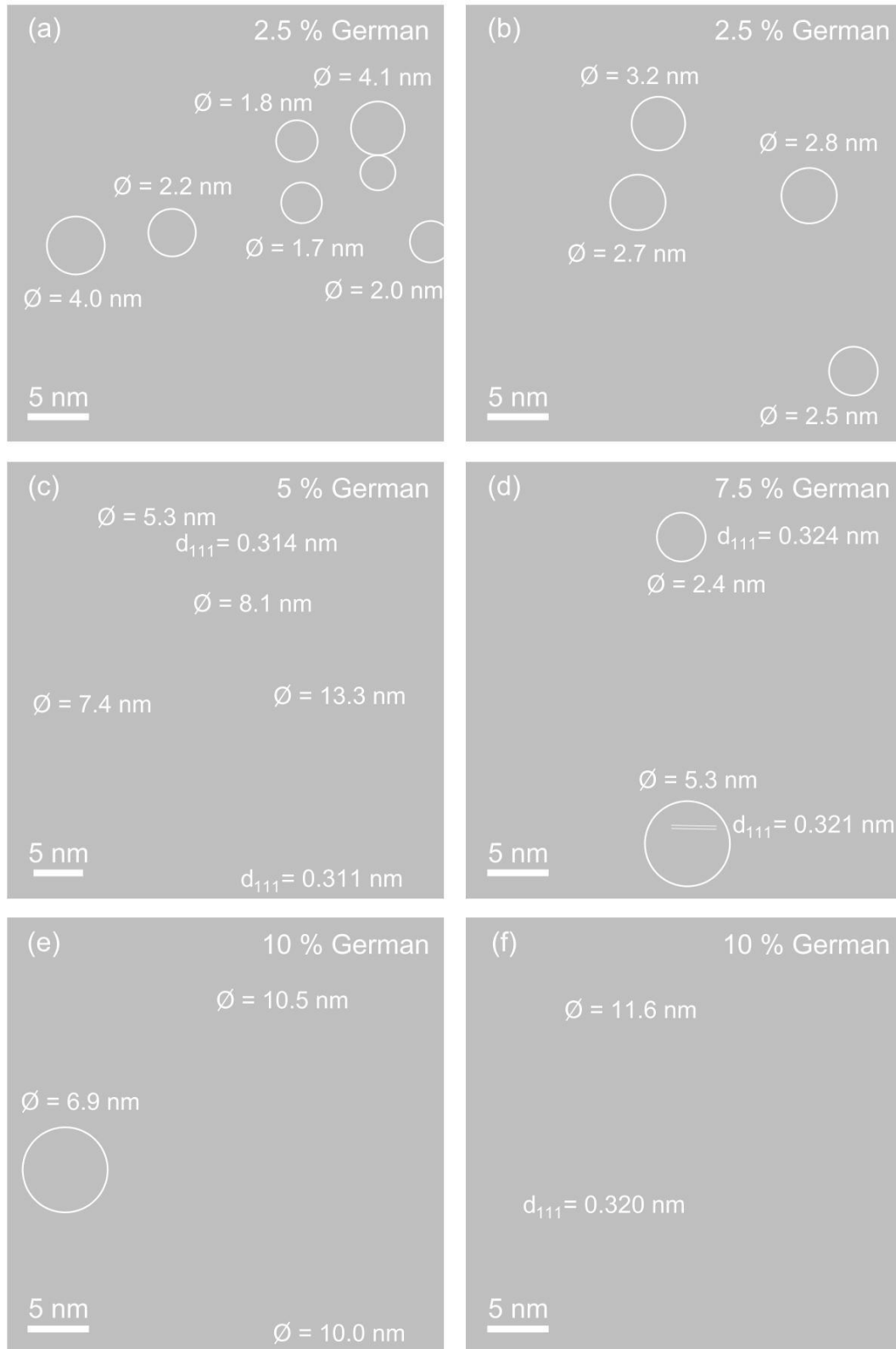
Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Ensembles zu ziehen, sind systematische Studien für eine aussagekräftige Statistik notwendig.

In Abbildung 5.5 wird eine Auswahl von verschiedenen TEM-Aufnahmen von allen vier Probenserien (2.5 % bis 10 % GeH<sub>4</sub>) gezeigt. Die jeweilige Germankonzentration ist in den Aufnahmen angegeben. Bei der Auswertung (DigitalMicrograph(TM) 3.9.0, Gatan) der hochauflösenden TEM-Bilder ist zu beachten, dass die Anzahl der transmittierten Elektronen abhängig von der Probendicke ist, d. h., dünnere Probenbereiche erscheinen heller und dickere dunkler. Die unterschiedlich dicken Probenbereiche entstehen durch die Dreidimensionalität der Nanopartikelagglomerate. Die zumeist sphärischen Partikel werden im Querschnitt abgebildet, was es ermöglicht, den Durchmesser des kristallinen Kerns sowie die Dicke der amorphen Oxidhülle (bei freistehenden Partikeln) sehr genau zu bestimmen. Bei der Analyse kristalliner Strukturen ist zu berücksichtigen, dass nur jene Netzebenen dargestellt werden, die der Bragg-Bedingung  $n\lambda = 2h\sin\theta$  mit  $n = 1,2,3,\dots$  genügen (wobei  $n$  die Ordnung der Interferenz,  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung,  $h$  der Abstand der Netzebenen und  $\theta$  der Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl sind), d. h., auf den TEM-Aufnahmen ist nur ein Teil der tatsächlich vorhandenen Netzebenen bzw. Nanoteilchen zu sehen. Bei der Auswertung bzw. Interpretation der Netzebenenabstände ist weiterhin zu beachten, dass Vibrationen und Geräusche in unmittelbarer Nähe des Mikroskops die Qualität der TEM-Aufnahmen bei sehr hohen Vergrößerungen empfindlich beeinflussen. Ferner sind die bereits angesprochenen Stabilitätsschwankungen in der Probe selbst in Folge der Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl zu berücksichtigen.

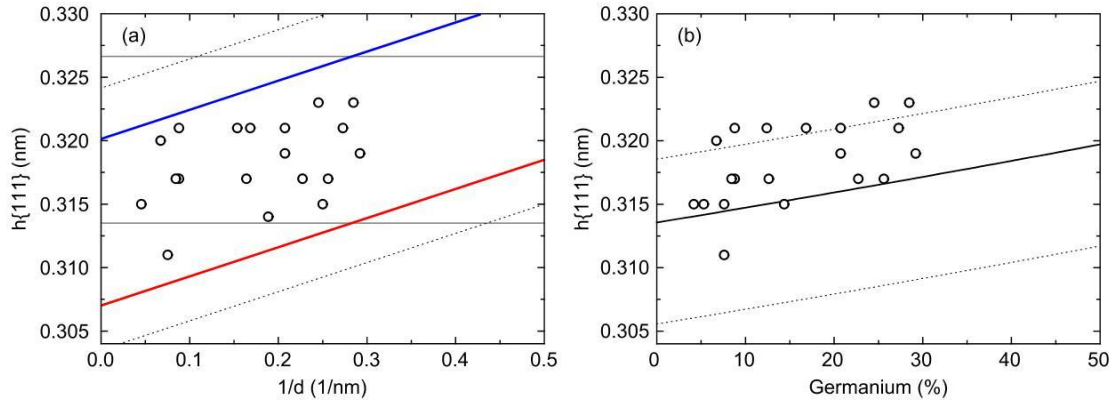
Unabhängig von den gewählten Silan-zu-German-Verhältnissen ist zu erkennen, dass die Nanopartikel eine sphärische Gestalt sowie eine monokristalline Struktur aufweisen. Da die Partikel im Clusterstrahl abgeschieden wurden, sind sehr kleine Kristalle nur direkt auf der amorphen Kohlenstoffolie zu finden. Man vergleiche dazu die Aufnahmen (a), (b) und (d). Hier erschwert der störende Einfluss des amorphen Kohlenstoffs die Identifikation der Nanokristalle. In den gezeigten Aufnahmen sind diese durch Kreise markiert und mit dem entsprechenden Partikeldurchmesser beschriftet. Ein besserer Kontrast hingegen ergibt sich, wenn Nanokristalle freistehend über den Löchern des Kohlenstofffilms zu finden sind. Dies ist bei größeren und teilweise agglomerierten Partikeln der Fall. In den Aufnahmen (c), (e) und (f) sind der kristalline Kern (frei von planaren Defekten) und die amorphe Oxidhülle sehr gut zu erkennen.

Neben der Partikelgröße und der Germaniumkonzentration sind in den HRTEM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.4 und 5.5 die Netzebenenabstände einzelner SiGe-Nanopartikel angegeben. Diese, sowie weitere von nicht gezeigten Einzelpartikelanalysen, sind in den Graphen (a) und (b) in Abbildung 5.6 eingetragen.

Der  $\{111\}$ -Netzebenenabstand als Funktion des reziproken Teilchendurchmessers ist in Abbildung 5.6(a) zu sehen. Die rote Kurve repräsentiert die in [9,98] gefundene Abhängigkeit  $h_{\{111\}}(\frac{1}{d})$  für reine Si-Nanokristalle. Am Verlauf der roten Kurve ist zu erkennen, dass der Abstand der Netzebenen für Si NCs mit einem Durchmesser kleiner als 3 nm größer



**Abbildung 5.5** Hochauflösende TEM-Aufnahmen von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristallen mit verschiedenen Germaniumkonzentrationen. Das jeweilige Mischungsverhältnis der gasförmigen Ausgangsstoffe ist angegeben sowie neben der Partikelgröße für ausgewählte Nanokristalle der  $\{111\}$ -Netzebenenabstand.

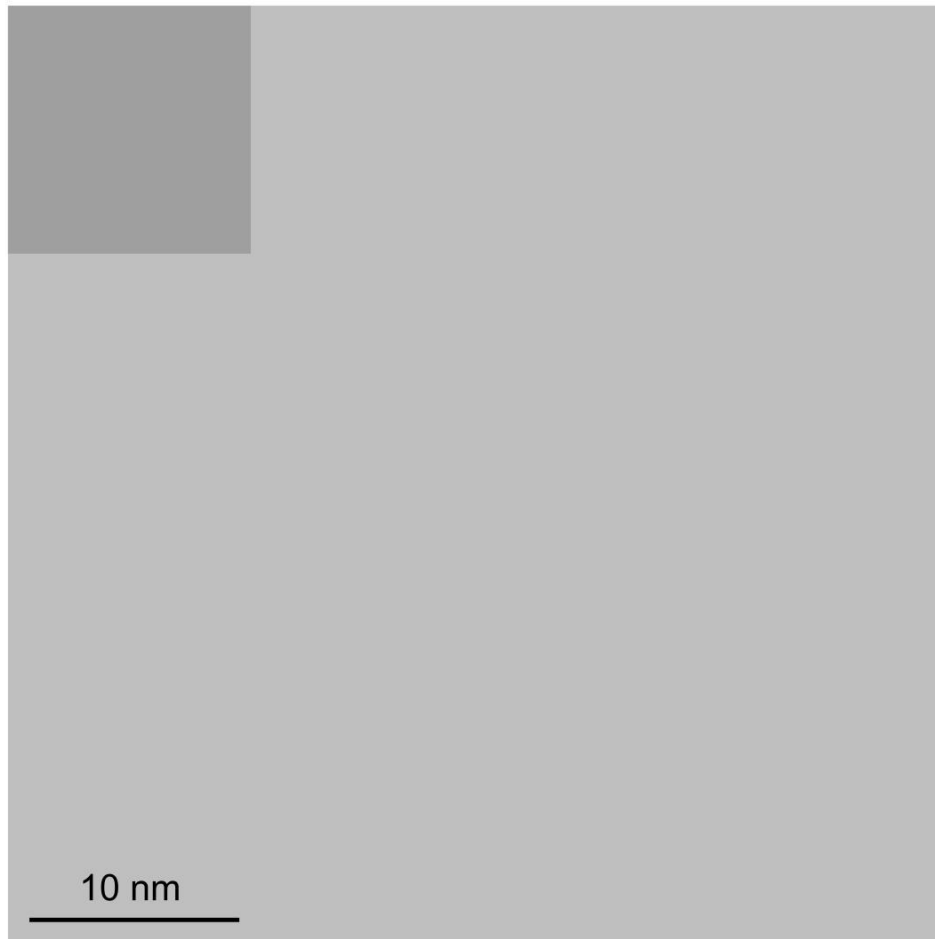


**Abbildung 5.6** Der  $\{111\}$ -Netzebenenabstand  $h$  in Abhängigkeit (a) vom reziproken Partikeldurchmesser  $\frac{1}{d}$  und (b) vom Germaniumgehalt. (a) Die durchgezogenen grauen Linien bei  $h_{\text{Si}} = 0.3135$  nm bzw.  $h_{\text{Ge}} = 0.3264$  nm markieren den Netzebenenabstand des Festkörpermateri- als. Die rote Kurve zeigt den Kurvenverlauf für reine Si NCs [9] und die blaue Kurve jenen für reine Ge NCs. Die grau gepunkteten Linien in (a) und (b) markieren die in [9, 98] größte gefundene Abweichung von  $h$  für reine Si NCs für eine bestimmte Partikelgröße bzw. vom Festkörperwert für alle untersuchten Teilchengrößen.

als der des Festkörpers ( $h_{\{111\}} = 0.3135$  nm, untere graue Linie) ist. Für größere Teilchen hingegen ( $> 3$  nm) ist der Abstand der  $\{111\}$ -Ebenen kleiner als im Festkörper. Die mit zunehmendem Teilchendurchmesser auftretende Gitterkontraktion wird auf die amorphe Oxidhülle zurückgeführt.

Unter der Annahme, dass Ge NCs (blaue Kurve) ein identisches Verhalten aufweisen (theoretische Berechnungen zeigen, dass für Ge NCs ähnliche Zugspannungen wie für Si NCs, die in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix eingebettet sind, auftreten [163]), ergibt sich der in Abbildung 5.6(a) gezeigte Bereich für die zu erwartenden  $\{111\}$ -Netzebenenabstände der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs. Dabei markieren die obere (von Si auf Ge übertragen) und untere gepunktete Linie die größte Differenz im  $\{111\}$ -Netzebenenabstand, die für einen bestimmten Teilchendurchmesser in [9, 98] gefunden wurde. Die Verteilung der Netzebenenabstände deutet darauf hin, dass auch für die mit Germanium dotierten Si NCs eine Gitterkontraktion mit zunehmendem Partikeldurchmesser auftritt. Um diesen Trend zu bestätigen sind weiterführende Untersuchungen notwendig, die auf eine statistische Analyse einer großen Anzahl von Nanokristallen ausgelegt sind.

In Abbildung 5.6(b) sind die Netzebenenabstände  $h_{\{111\}}$  in Abhängigkeit vom Ge-Gehalt, der aus den EDX-Analysen hervorgeht, aufgetragen. Der  $\{111\}$ -Netzebenenabstand für SiGe-Mischkristalle (Festkörper, schwarze Kurve) berechnet sich aus der Gitterkonstanten  $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$  mit  $h_{\{111\}} = \frac{a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}}{\sqrt{3}}$ . Dabei gilt nach [164] für  $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$  in Abhängigkeit von der Germaniumkonzentration  $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 0.002733x^2 + 0.01992x + 0.5431$ . Die obere und untere Linie (grau gepunktet) zeigen hier die in [9, 98] größte gefundene Abweichung des  $\{111\}$ -Netzebenenabstands für reine Si NCs vom Festkörperwert für alle untersuchten Teilchengrößen. Wie zu erwarten, ist mit steigender Germaniumkonzentration eine Zunahme des  $\{111\}$ -Netzebenenabstandes in den Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristallen zu verzeichnen.



**Abbildung 5.7** HRTEM-Aufnahme von den Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs nach der RBS-Messung. Im Vergleich zu den Aufnahmen in Abbildung 5.5 ist ein höherer kristalliner Anteil zu verzeichnen. Das Inset zeigt eine photographische Aufnahme der PL der auf Glaskohlenstoff deponierten Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs. Die Substratgröße beträgt 10 × 10 mm. Die bestrahlten Probenbereiche sind als kreisrunde, dunkle Flächen gut zu erkennen. Die bläulichen Punkte sind Staubteilchen.

### **Einfluss der RBS-Analyse auf die Nanokristalle**

Ein interessanter Aspekt ergibt sich im Hinblick auf die Photolumineszenz vor und nach der RBS-Messung. Photographische Aufnahmen der PL nach der RBS-Messung zeigen, dass an den bestrahlten Stellen nahezu keine (sichtbare) PL mehr zu verzeichnen ist. In Abbildung 5.7 wird eine solche Aufnahme der Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs (7.5 % GeH<sub>4</sub>) bei UV-Beleuchtung ( $\lambda = 254$  nm) gezeigt. Wie bereits erwähnt, wurden die RBS-Messungen an mehreren Positionen auf der deponierten Schicht durchgeführt. Dieses Muster – neun dunkle, kreisrunde Spots mit 1.5 mm Durchmesser – ist deutlich zu erkennen.

Um zu überprüfen, ob der Rückgang der Photolumineszenz durch eine strukturelle Schädigung der Nanokristalle während der Bestrahlung mit 1.4 MeV He-Ionen (Messdauer für eine Position ~ 10 Minuten) hervorgerufen wird, wurden hochauflösende TEM-Aufnahmen von einer bestrahlten Stelle angefertigt. Aus der in Abbildung 5.7 stellvertretend gezeigten Aufnahme geht im Vergleich mit den HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 hervor, dass

nach der Bestrahlung der kristalline Anteil wesentlich höher ist und dass sich zusammenhängende kristalline Bereiche gebildet haben. Zudem sind anstelle rein sphärischer Nanopartikel ellipsoidale und partiell facettierte Partikel zu erkennen.

RBS-Messungen, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (15 K) durchgeführt wurden, zeigen keine signifikante Erhöhung der Proben temperatur [165]. Thermische Effekte (im Sinne eines thermischen Temperns) können somit ausgeschlossen werden. Es ist aber bekannt, dass während der Analyse von ionenimplantierten Proben mittels RBS mit 1.4 MeV He-Ionen eine Ausheilung einer zuvor erzeugten Schädigung des Kristalls (also von Defekten) eintritt [166]. Diese wird mit dem elektronischen Energieverlust der He-Ionen, d. h. durch inelastische Stöße der Projektilionen mit freien Elektronen, erklärt. Der damit verbundene Energieeintrag führt zu einer erhöhten Defektmobilität während der Bestrahlung. Allerdings wird dieser Effekt nur beobachtet, wenn nach der Ionenimplantation die kristalline Ordnung nicht komplett zerstört wurde bzw. noch kristalline Bereiche vorhanden sind.

Überträgt man diese Interpretation auf die SiGe-Nanokristalle, die aus einem kristallinen Kern und einer amorphen Hülle bestehen, führt die erhöhte Defektmobilität in der Grenzfläche zwischen Hülle und Kern der Partikel zu einem Anwachsen der kristallinen Bereiche (Kern). Wie in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.7 gut zu erkennen ist, haben sich durch das Größenwachstum benachbarter Nanokristalle teilweise zusammenhängende kristalline Gebiete gebildet. Damit einhergehend sinkt die Anzahl jener Partikel, die auf Grund ihrer Größe und einer vollständig geschlossenen (passivierenden) Oxidhülle unter UV-Anregung durch exzitonische Rekombination zur Lichtemission beitragen.

### 5.1.3 Diskussion

Die hochauflösenden Aufnahmen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie die EDX-Analysen zeigen, dass mit Hilfe der gleichzeitigen Pyrolyse von Silan und German hochreine Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle hergestellt werden können, die in ihrer Morphologie und Struktur, d. h. ein kristalliner Kern umgeben von einer Oxidhülle, mit reinen Si NCs identisch sind. Die Auswertung der {111}-Netzebenenabstände lässt darauf schließen, dass Mischkristallgitter vorliegen und sich keine Schalenstrukturen bestehend aus Si-Kern und Ge-Hülle, wie von theoretischen Berechnungen [159, 167]) ausbilden.

Aus den Ergebnissen der RBS- und EDX-Analyse geht hervor, dass Germanium zu einem höheren Anteil in den SiGe-Nanokristallen vorhanden ist als es das Ausgangsverhältnis der gasförmigen Vorläufer angibt. Diese Tatsache soll in Hinblick auf die während der Laserpyrolyse vorherrschenden Bedingungen kurz erörtert werden.

Wie bereits in den Grundlagen (Abschnitt 2.3) beschrieben, dissoziiert reines Silan auf Grund eines resonanten Übergangs bei der 10P(20)-Linie ( $\lambda = 10.591 \mu\text{m}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{10P(20)} = 944.19 \text{ cm}^{-1}$ ) durch direkte Multiphotonen-Absorption im Strahlungsfeld des



CO<sub>2</sub>-Lasers. GeH<sub>4</sub> hingegen zeigt in seinen Schwingungs-Rotations-Übergängen keine Übereinstimmung mit den Frequenzen des CO<sub>2</sub>-Lasers und ist damit für nicht-fokussierte CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung transparent. Nicht-fokussiert bezieht sich in diesem Fall auf niedrige bzw. moderate Fluenzen (paralleler Laserstrahl). In [95] wird über die mittels eines IR-Lasers photoinduzierte Zersetzung von Monosilan-Monogerman-Mischungen bei niedrigen Drücken (~ 30 bis ~ 60 mbar) berichtet. Da German die eingestrahlten Laser-Photonen nicht direkt absorbieren kann, wirkt Silan als Sensibilisator (engl. *sensitizer*) für die laserinduzierte Dekomposition von German. Es wird gezeigt, dass sich die mittlere Anzahl an absorbierten CO<sub>2</sub>-Laser-Photonen pro Silanmolekül durch Hinzufügen von GeH<sub>4</sub> erhöht. Thermalisierung des Systems, d. h. über Stöße während und direkt nach dem Laserpuls, erzeugt stark schwingungsangeregte bzw. thermisch angeregte GeH<sub>4</sub>-Moleküle, die in Folge des Energieübertrags dissoziieren. Die Zersetzung von German zu Ge und 2H<sub>2</sub> ist eine exotherme Reaktion, d. h., es wird zusätzliche Energie frei, die somit ebenfalls zu einem Anstieg der Temperatur in der Reaktionszone beiträgt. Die Temperaturerhöhung hat eine Verbreiterung der Schwingungs-Rotations-Übergänge im GeH<sub>4</sub>-Molekül zur Folge, die gleichfalls eine höhere Dekompositionsrate des Germans durch direkte Absorption der CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung bewirkt [96].

Weiterhin ist zu beachten, dass für die Initiierung der Dissoziationsreaktion ein fokussierter CO<sub>2</sub>-Laserstrahl verwendet wird, wodurch sehr hohe Fluenzen erzielt werden (bei ~ 45 mJ/Puls mit einer Pulsbreite von etwa 150 ns ergibt sich eine Energiedichte von ~ 30 MW/cm<sup>2</sup>). Hier kommt es zu einem so genannten „dielectric breakdown“ [168], der dazu führt, dass die Energie der Laser-Photonen ohne resonante Bedingungen von nahezu jedem System absorbiert werden kann (nicht-selektiver Absorptionsprozess). Das bedeutet, dass eine nicht-resonante Absorption der Energie durch die GeH<sub>4</sub>-Moleküle stattfindet, die zur direkten Dissoziation führen kann.

Ein weiterer Punkt, der zu einer effizienteren Zersetzung des Germans führt, ist die geringere Ge-H Bindungs-Dissoziationsenergie von  $346 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , die dem Germanmolekül zugeführt werden muss, als jene für die Si-H Bindung im Silanmolekül von  $378 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [169]. Dies erklärt, dass der Ge-Gehalt der NCs größer ist, als es dem GeH<sub>4</sub>-zu-SiH<sub>4</sub>-Verhältnis entspricht.

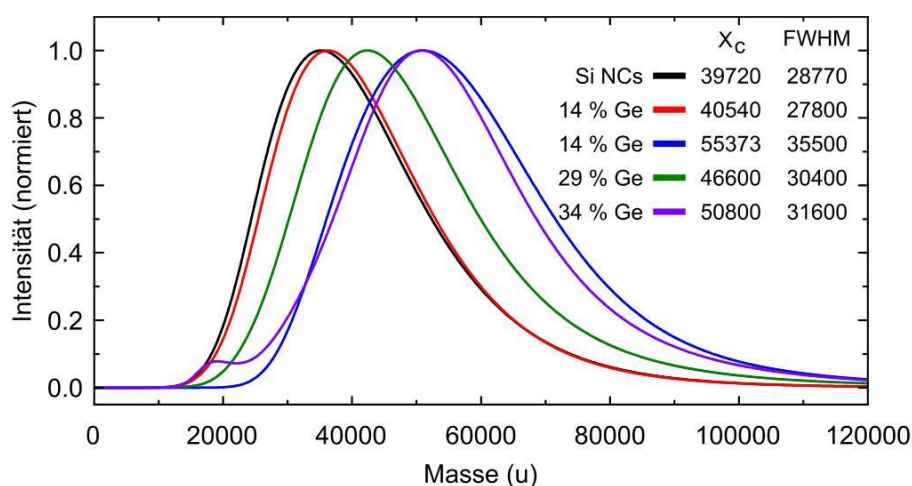
Bei der Analyse der Nanokristalle aus dem Clusterstrahl mittels EDX und RBS ist auffällig, dass die bestimmten Ge-Konzentrationen differieren. Es sei daran erinnert, dass für die Analyse mittels RBS dünne Schichten aus Nanokristallen (Ensemble) vorlagen und für die Analyse mittels EDX TEM-Netzchen mit einer nur sehr geringen Bedeckung (Partikelagglomerate). Die Analyse größerer Partikelagglomerate spiegelt zwar die Werte der RBS-Analyse wider, trotzdem ist zu beachten, dass es sich hier um Informationen aus einem lokal begrenzten Probenbereich handelt, der im Sinne der Ensemble-Messung nicht als repräsentativ angesehen werden kann. Zudem sind die EDX-Messungen mit einer höheren Unsicherheit verbunden. Im Rahmen der Ungenauigkeit der Messmethoden und Unterschiedlichkeit der Proben sind die Ergebnisse aus beiden Methoden als gleich anzusehen.

Die Unterschiede im Ge-Gehalt zwischen dem Nanopulver und der im Clusterstrahl abgeschiedenen Nanokristalle lassen sich wie folgt erklären. Wie in den Grundlagen erwähnt, wird ein Teil der Nanoteilchen über eine konische Düse, die in die Reaktionszone ragt, in einen Clusterstrahl überführt. Über die Position des Fokuspunktes des Lasers (und damit der Reaktionszone) relativ zur Spitze der konischen Düse erfolgt eine Selektion in der Größe der Nanokristalle, d. h., die in den Clusterstrahl überführten Nanokristalle stellen eine „Momentaufnahme“ im Wachstumsprozess der Partikel dar. Jene Partikel, die nicht extrahiert werden, unterliegen einer längeren Wechselwirkungszeit in der Reaktionszone, die in einer unterschiedlichen Zusammensetzung (und Größe) der Nanokristalle resultiert.

## 5.2 Massen- und Größenverteilung

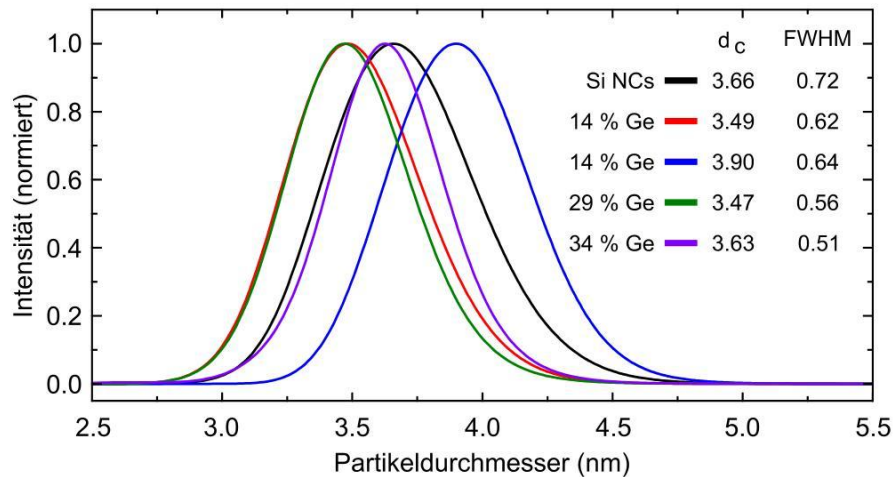
Zur Bestimmung der Größenverteilung der abgeschiedenen Nanopartikel wurden Flugzeitspektren aufgenommen. Abbildung 5.8 zeigt die aus den Flugzeitspektren ermittelten Massenverteilungen der Si-Nanoteilchen sowie der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanoteilchen. Die Transformation der Zeitachse in eine Massenachse erfolgt nach [83,97,98] numerisch mit Hilfe eines Computerprogramms. Die charakteristischen Kenngrößen – die mittlere Masse und die Halbwertsbreite – ergeben sich durch Anpassen einer Log-Normalverteilung und sind in Abbildung 5.8 angegeben. Die angeführten Germaniumkonzentrationen der einzelnen Proben beziehen sich hier und im weiteren auf die Werte aus der RBS-Analyse dünner Schichten (siehe Abschnitt 5.1.1, Tabelle 5.2).

Es ist zu erkennen, dass die gleichzeitige Pyrolyse von Silan und German mit steigendem Germananteil (rote, blaue, grüne und violette Kurve), wie zu erwarten, in einer kontinuierlichen Verschiebung zu größeren Massen resultiert. Für die blaue Kurve ist im Vergleich zu



**Abbildung 5.8** Massenverteilungen der reinen Siliziumprobe (schwarze Kurve) und der verschiedenen Germaniumkonzentrationen (rot: 2.5 %, blau: 5 %, grün: 7.5 % und violett: 10 %  $\text{GeH}_4$ ). Die mittleren Massen und die Halbwertsbreiten (FWHM) ergeben sich aus der Anpassung einer Log-Normalverteilung.





**Abbildung 5.9** Größenverteilungen, die aus den in Abbildung 5.8 gezeigten Massenverteilungen resultieren. Der mittlere Durchmesser  $d_c$  und die Halbwertsbreite (FWHM) sind angegeben.

der roten Kurve eine Verschiebung der Massenverteilung zu größeren Massen zu erkennen. Es ist zu beachten, dass die Pyrolysebedingungen bis auf die jeweilige Germaniumkonzentration (rot: 2.5 %, blau: 5 %) identisch waren. Dies bedeutet, da aus der RBS-Analyse sich für beide Proben der gleiche Anteil an Germanium (14 %) ergibt, dass insgesamt größere und damit schwerere Partikel hergestellt bzw. aus der Reaktionszone extrahiert wurden. Der signifikante Unterschied in der Massenverteilung ist hier auf eine unterschiedliche Position des Fokuspunktes des  $\text{CO}_2$ -Lasers relativ zur Spitze der konischen Düse (Abschnitt 3.1.2) zurückzuführen. Wie zuvor in Abschnitt 5.1.3 diskutiert, erfolgt darüber eine Selektion in der Größe (und der Zusammensetzung bezogen auf den Ge-Anteil) der Nanokristalle.

Bei bekannter Zusammensetzung der Probe kann aus der Massenverteilung die Größenverteilung bestimmt werden. Aus den HRTEM-Aufnahmen (Abschnitt 5.1.2) geht hervor, dass sich sphärische  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs bilden und somit, wie für die Si NCs, eine Größenverteilung bezogen auf den Durchmesser der Nanokristalle angegeben werden kann. Zur Berechnung der entsprechenden Größenverteilungen, die in Abbildung 5.9 zu sehen sind, werden die Gitterkonstante mit  $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 0.002733x^2 + 0.01992x + 0.5431$  [164] und die Masse mit  $m_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (1-x)m_{\text{Si}} + xm_{\text{Ge}}$  bestimmt. Die mittleren Teilchendurchmesser werden in Verbindung mit den im nächsten Abschnitt 5.3 gezeigten Photolumineszenzeigenschaften diskutiert.

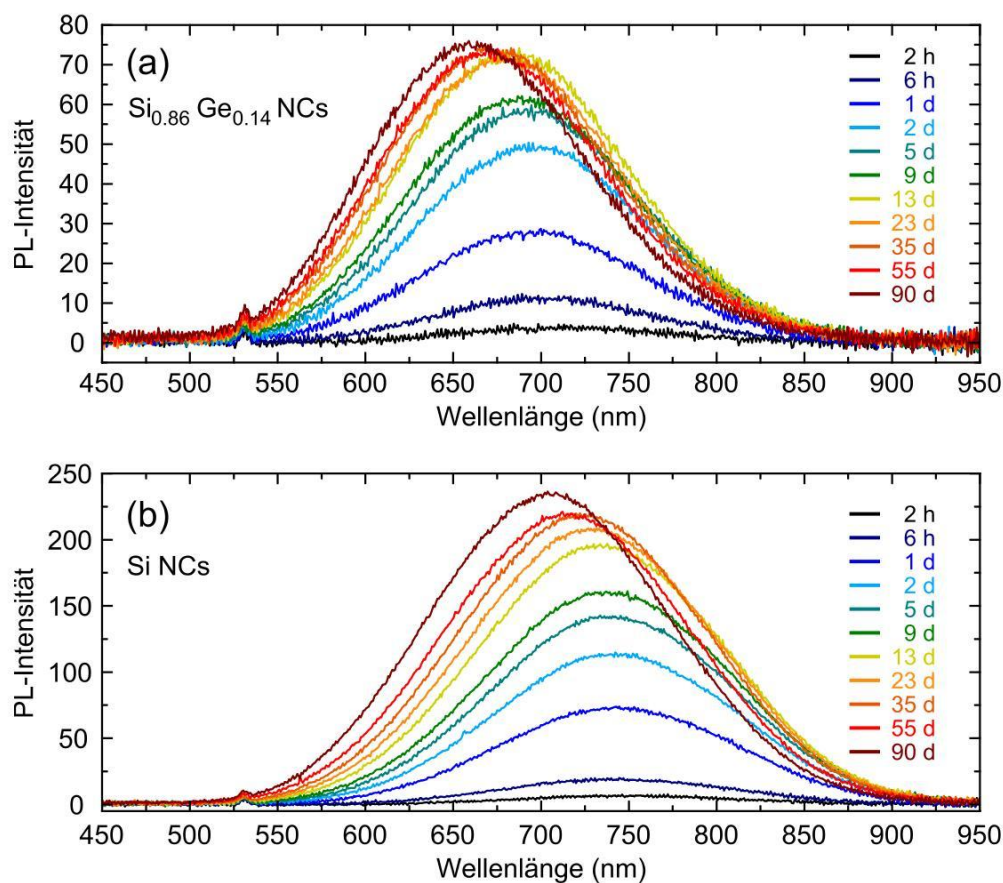
## 5.3 Photolumineszenzeigenschaften

Aus früheren Studien an Si NCs [59, 60] ist bekannt, dass, sobald diese aus der Vakuumapparatur entnommen werden, ein natürlicher, selbstlimitierender Oxidationsprozess einsetzt, der zu effizienter, sichtbarer Photolumineszenz führt. Darüber hinaus zeigen aktuelle Untersuchungen an Si NCs [170], dass in Folge der Oxidation an Luft eine PL-Quanteneffizienz von mindestens 65 % erreicht wird.

Basierend auf den Ergebnissen der HRTEM-Aufnahmen in Abschnitt 5.1.2 – sphärische, kristalline Nanopartikel mit einer Oxidhülle – ist für die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs von einem ähnlichen Oxidationsverhalten auszugehen. Im Folgenden wird auf die Resultate aus der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Photolumineszenzeigenschaften, d. h. PL-Spektren und Lebensdauern, eingegangen. Als Substrate dienen hier Quarzfenster (Suprasil 300), auf denen dünne Schichten aus  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs in der Clusterstrahlapparatur abgeschieden wurden.

**Photolumineszenzspektren** Die Messung der PL-Kurven erfolgte mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Aufbau. Der Laserstrahldurchmesser wurde mit Hilfe einer Blende auf 1 mm begrenzt und die Leistung des Anregungslasers wurde auf  $\sim 370$  nJ eingestellt.

Die Entwicklung der spektralen PL-Eigenschaften wurde über einen Zeitraum von  $\sim 300$  Tagen beobachtet, wobei die ersten Messungen bereits wenige Minuten nach der Entnahme aus der Vakuumapparatur durchgeführt wurden. In Abbildung 5.10 wird exemplarisch die zeitliche Entwicklung der PL der  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (2.5 % German) mit der reinen Si NCs anhand ihrer PL-Spektren verglichen. Zum Zwecke der Übersichtlichkeit wird nur ein Teil der gemessenen PL-Kurven dargestellt. Es sei daran erinnert, dass die Herstellung

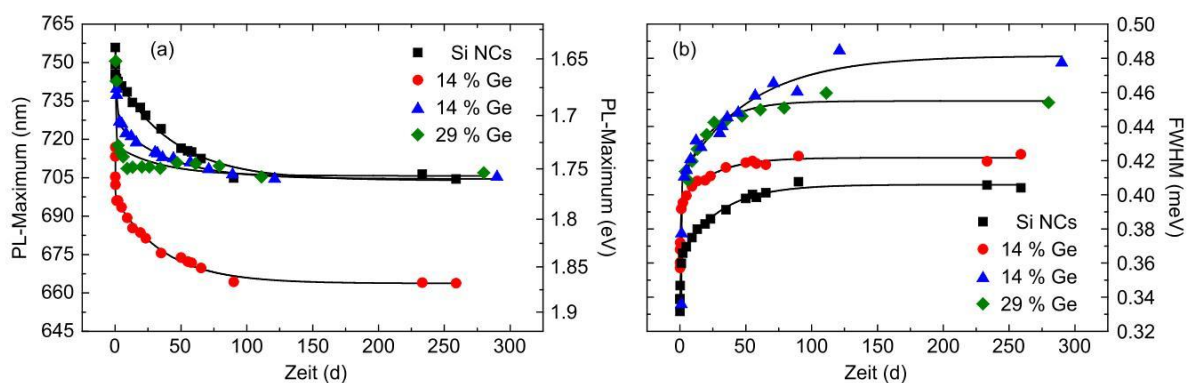


**Abbildung 5.10** Entwicklung der Photolumineszenzkurven der  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (a) und der reinen Si NCs (b) über einen Zeitraum von 90 Tagen. Das jeweils schwarz dargestellte Spektrum wurde zwei Stunden nach der Herstellung bzw. Entnahme aus der Vakuumapparatur aufgenommen. Eine kontinuierliche Blauverschiebung sowie Zunahme der PL-Intensität ist deutlich zu erkennen.



unter identischen Pyrolysebedingungen erfolgte. Es ist zu erkennen, dass die PL für die mit 3.49 nm kleineren  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs bei etwa 720 nm einsetzt und für die mit 3.66 nm etwas größeren Si NCs bei etwa 755 nm. Ungeachtet dessen ist für beide Proben eine kontinuierliche Blauverschiebung der PL-Maxima sowie eine Zunahme der PL-Intensität zu verzeichnen. Durch Anpassen einer Gauss-Funktion an den gemessenen Kurvenverlauf lassen sich die charakteristischen Kenngrößen (das Maximum der PL-Kurve und die Halbwertsbreite (FWHM)) bestimmen. Diese werden für die  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs und Si NCs aus Abbildung 5.10 zusammen mit der Entwicklung der spektralen Eigenschaften der anderen Proben als Funktion der Zeit in Abbildung 5.11 dargestellt. Analog zu den Abbildungen 5.8 und 5.9 repräsentieren die schwarzen Datenpunkte reine Si NCs, die roten, blauen und grünen die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs. Für die Nanokristalle mit dem höchsten Germaniumanteil von 34 % konnte über den Zeitraum der Beobachtung kein Photolumineszenzsignal gemessen werden. Die Proben mit einer geringeren Germaniumkonzentration hingegen zeigen eine identische Entwicklung wie die Si NCs – sowohl für das PL-Maximum als auch für die Halbwertsbreite. Dies bedeutet, dass das für die Si-Nanokristalle typische Oxidationsverhalten an Luft auf die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs übertragen werden kann. Die in der Gasphase hergestellten NCs besitzen direkt nach der Herstellung bzw. Entnahme aus dem Vakuum zunächst keine äußere (passivierende) Oxidhülle und weisen an ihrer Oberfläche freie Bindungen auf, die als nicht-strahlende Rekombinationszentren sichtbare PL wirkungsvoll unterdrücken. In Folge der fortschreitenden Oxidation erfolgt die Passivierung der strahlungslosen Oberflächendefekte und der Durchmesser des kristallinen Kerns verringert sich, was eine kontinuierliche Zunahme der PL-Intensität bzw. eine Blauverschiebung der Emissionsbande bewirkt.

Der Verlauf der zeitlichen Entwicklung des PL-Maximums lässt sich mit der Summe zweier Exponentialfunktionen beschreiben. Innerhalb der ersten zwei Tage nach der Herstellung zeigen alle Proben eine starke Blauverschiebung in der Emissionswellenlänge, die danach andauert, aber langsamer vonstattengeht. Wie bereits erwähnt, ist die Oxidation der Nanokristalle ein selbstlimitierender Prozess, der in diesem Fall nach etwa 50 Tagen



**Abbildung 5.11** Entwicklung des PL-Maximums (a) und der Halbwertsbreite (b) über einen Zeitraum von ~ 300 Tagen für die reinen Si NCs (Quadrat) und für die mit Germanium dotierten Si NCs (Kreis, Dreieck und Raute).

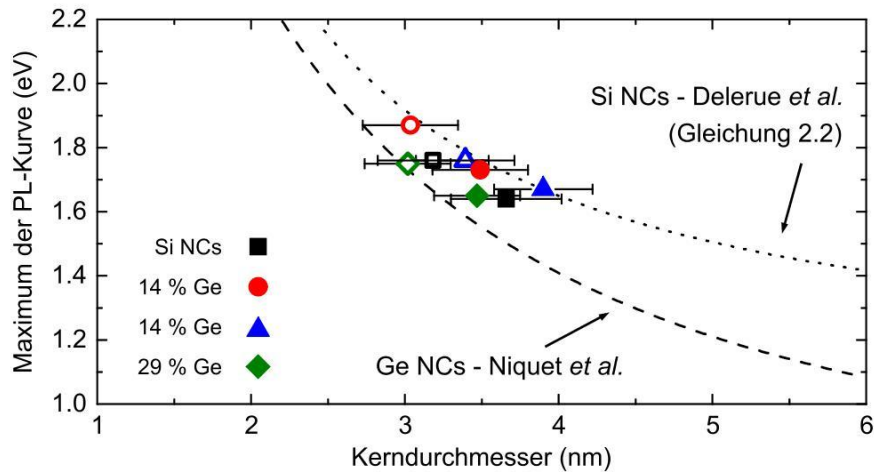
zu einem Sättigungsverhalten führt. Die passivierende Oxidhülle ist dick genug, um ein weiteres Oxidieren des Kerns zu unterbinden.

Die Entwicklung der Halbwertsbreite der PL-Kurven ist in Abbildung 5.11(b) zu sehen. Mit voranschreitender Oxidation zeigt sich bei allen Proben eine Verbreiterung der PL-Bande. Zunächst ist eine deutliche Zunahme der FWHM zu erkennen, die dann ebenfalls nach etwa ~ 50 Tagen in Sättigung geht. Die Zunahme der Halbwertsbreite begründet sich in dem unterschiedlich schnellen Oxidationsverhalten verschieden großer Nanopartikel, was zu einer Verbreiterung der Größenverteilung der Nanokristalle führt. Die Analyse der Halbwertsbreite deutet darauf hin, dass im Beisein von Germanium der Oxidationsprozess langsamer abläuft bzw. eher limitiert. Die relative Aufweitung der PL-Banden fällt mit zunehmendem Ge-Anteil geringer aus. Aus den Kurven ergeben sich folgende Werte: ~ 22 % für die reinen Si NCs (schwarz), ~ 19 % für die Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (rot) und ~ 12 % für die Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs (grün). Die Verbreiterung der PL-Bande der Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (blau) wird in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt, da für diese Probe, wie später gezeigt wird, eine nur sehr geringe PL-Intensität zu verzeichnen ist. Die Angabe des FWHMs ist hier mit einer größeren Unsicherheit verbunden.

Für die PL-Intensität (nicht gezeigt) lässt sich ebenfalls ein Sättigungsverhalten beobachten, d. h., innerhalb der ersten 50 Tage ist eine Zunahme der Intensität zu sehen, die daran anschließend in Sättigung geht.

Im Gegensatz zu der einleitend erwähnten Rotverschiebung der PL, die im Volumenmaterial durch Hinzufügen von Germanium auf Grund der Verringerung der Bandlücke zu erwarten ist, zeigen die Nanokristalle mit Germanium dieses Verhalten nicht. Aus Abbildung 5.11(a) ist zu entnehmen, dass bereits in den ersten messbaren PL-Spektren die PL bei höheren Emissionsenergien einsetzt und dies nicht erst in Folge des Oxidationsprozesses auftritt. Wie bereits in Zusammenhang mit Abbildung 5.10 angesprochen, sind die Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (2.5 % German) zwar kleiner, die zu beobachtende Verschiebung von  $\approx 110$  meV ist aber nicht allein durch die unterschiedliche Teilchengröße zu erklären. Nach Gleichung 2.2 würde für reine Si NCs die Verschiebung nur  $\approx 42$  meV betragen. Die Ursache dieser Diskrepanz ist hier im Wesentlichen auf den Einbau von Ge in die Si-Nanokristalle zurückzuführen. Der Bohrsche Radius  $a$  des freien Exzitons mit  $a_{\text{Ge}} = 17.7$  nm [36] ist im Vergleich zu  $a_{\text{Si}} = 4.3$  nm [50] deutlich größer, d. h., mit Germanium kommen Quantisierungseffekte deutlich stärker zum Tragen. Dies ist in Abbildung 5.12 anhand theoretischer Berechnungen für sphärische Nanokristalle verdeutlicht. Hier wird der Verlauf der Bandlückenenergie in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser für reine Si NCs [50] (gepunktete Linie) und für reine Ge NCs [42] (gestrichelte Linie) vergleichend dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem Durchmesser für die Ge NCs ein stärkerer Anstieg im Kurvenverlauf zu verzeichnen ist. Veränderungen in der Teilchengröße wirken sich stärker auf die elektronische Struktur um die Bandlücke aus.

Für die zweite Probe mit 14 % Germanium aber größeren Teilchen (3.90 nm, blaue Kurve) ist zu beobachten, dass bei gleicher Ge-Konzentration größere Teilchen bei geringeren Energien emittieren, was im Einklang mit dem Bild des Quantum Confinements steht. Erhöht



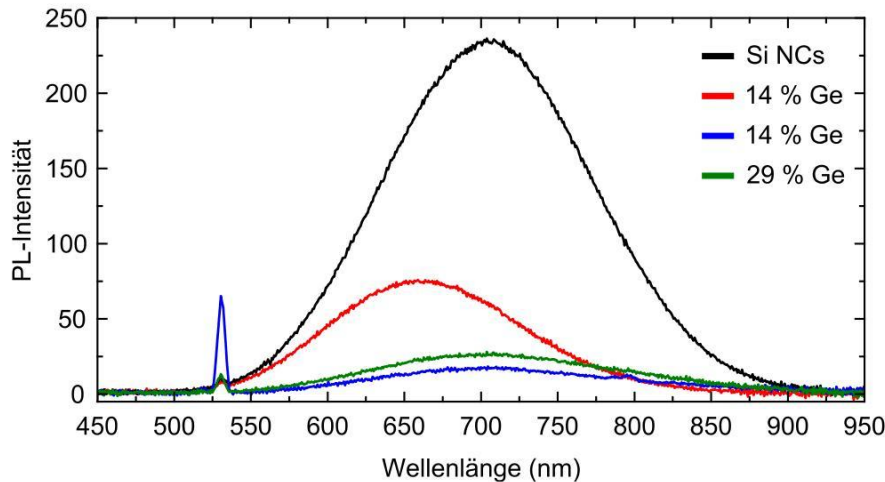
**Abbildung 5.12** Vergleich der PL-Messungen mit theoretischen Berechnungen von Delerue *et al.* [50] für reine Si NCs und von Niquet *et al.* [42] für reine Ge NCs. Bei beiden Modellen ist zu berücksichtigen, dass die Berechnungen auf mit Wasserstoff passivierten Clustern beruhen. Details zu den gefüllten und leeren Symbolen werden im Text angegeben.

sich wiederum bei gleicher Teilchengröße der Germaniumgehalt, im Fall der gezeigten Proben von 14 % (3.49 nm, rote Kurve) auf 29 % (3.47 nm, grüne Kurve), ist eine Rotverschiebung auszumachen.

Für einen Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit den theoretischen Berechnungen sind diese in Abbildung 5.12 eingetragen. Die vollen Symbole beziehen sich dabei auf die mittels TOF-MS *in-situ* bestimmten Partikelgrößen und auf das PL-Maximum der ersten verwertbaren PL-Kurve direkt nach der Entnahme aus dem Vakuum (erster Datenpunkt in Abbildung 5.11). Die Positionen der leeren Symbole ergeben sich aus den Maxima der PL-Kurven der vollständig passivierten Nanokristalle in Verbindung mit einem reduzierten Durchmesser in Folge der Oxidation. Nach [31, 54] ist für die Si NCs nach vollständiger Passivierung der Durchmesser des kristallinen Kerns um einen Faktor 0.87 kleiner. Dieser Faktor kann als Anhaltspunkt für die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs als obere Grenze angenommen werden. Die Fehlerbalken repräsentieren die aus den TOF-MS ermittelten Halbwertsbreiten der Größenverteilungen.

Abschließend soll im Rahmen der Analyse der PL-Spektren ein Vergleich der Intensitäten vorgenommen werden. Die in Abbildung 5.13 gezeigten PL-Spektren wurden aufgenommen, nachdem keine weitere Änderung in den PL-Eigenschaften mehr beobachtet werden konnte, d. h., es liegen vollständig passivierte Nanokristalle vor. Es zeigt sich, dass die mit Germanium dotierten Nanokristalle eine wesentlich geringere PL-Intensität aufweisen als die reinen Si NCs. Für 14 % Germanium ist die Intensität um einen Faktor 3 (rote Kurve) und für 29 % Germanium sogar um einen Faktor 10 (grüne Kurve) geringer als für die reinen Si NCs. Dieser Effekt wurde ebenfalls in den Untersuchungen von Takeoka *et al.* [38] an  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs, die in eine  $\text{SiO}_2$ -Matrix eingebettet sind, beobachtet. Hier ist allerdings mit steigendem Ge-Gehalt (ausgehend von 0 % Ge) eine Rotverschiebung der PL zu sehen.





**Abbildung 5.13** Photolumineszenzkurven der vollständig passivierten Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle. Mit zunehmendem Germaniumanteil ist eine Abnahme der PL-Intensität zu beobachten. Für die Nanokristalle mit dem höchsten Ge-Gehalt von 34 % ist keine PL zu verzeichnen.

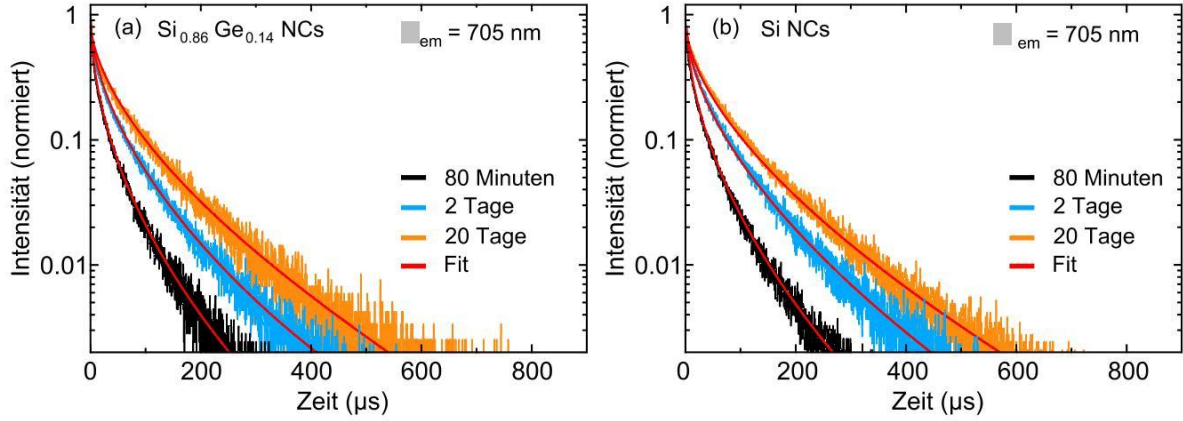
Untersuchungen der Defektdichte von oxidiertem, porösem Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> zeigen, dass die Dichte der nicht-strahlenden Ge  $P_b$ -Zentren etwa 40 mal höher ist als die der Si  $P_b$ -Zentren [171], d. h. übertragen auf die Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs, dass die Defektkonzentration in der Grenzschicht zwischen Kern und Hülle schon bei geringen Mengen an Ge signifikant steigt und in einer Abnahme der PL-Intensität resultiert.

Für Si-Nanokristalle wurde gezeigt, dass die PL-Ausbeute (bzw. die PL-Intensität) eine Funktion der Größe der Nanopartikel darstellt. Partikel mit einem Durchmesser um 3.5 nm weisen die höchste Quantenausbeute auf und für größere und kleinere Partikel nimmt die PL-Ausbeute ab [55]. Aus dem Vergleich der Intensitäten der roten und blauen PL-Kurve in Abbildung 5.13 mit der entsprechenden Größe der Nanokristalle von 3.49 nm (rote Kurve) und 3.90 nm (blaue Kurve) ist zu entnehmen, dass bei gleichem Ge-Gehalt (14 %) vermutlich auch der Partikeldurchmesser Unterschiede in der PL-Intensität verursacht. Dieser Aspekt ist in weiterführenden Experimenten zu klären.

Ferner gilt es zu berücksichtigen, dass der Einbau von Germanium sich auf das Absorptionsverhalten der Nanokristalle auswirkt und als mögliche Ursache für eine geringere PL-Intensität in Frage kommt. Um dies zu klären, sind weitere Experimente in Planung.

**Lebensdauermessungen** In Analogie zu den in Abbildung 5.10 gezeigten PL-Spektren wird in Abbildung 5.14(a) und (b) die Entwicklung der Photolumineszenzlebensdauer der Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (2.5 % German) und der reinen Si NCs anhand der Decay-Kurven bei einer Emissionswellenlänge von 705 nm festgehalten. Hier wird ebenfalls zum Zwecke der Übersichtlichkeit nur ein Teil der gemessenen Decay-Kurven dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für beide Proben die PL-Lebensdauer während der ersten 20 Tage ansteigt. Darüber hinaus konnte keine weitere Veränderung in den Decay-Kurven beobachtet werden.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, weisen die aus der Spektroskopie individueller Si NCs gewonnenen Decay-Kurven einen monoexponentiellen Charakter auf. Bei einer Ensemble-



**Abbildung 5.14** Entwicklung der Photolumineszenz-Abklingkurven in Folge der Oxidation für (a) die  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (2.5 % German) und (b) die reinen Si NCs. Die Aufnahme erfolgte bei einer Emissionswellenlänge von 705 nm. Die roten Kurven stellen den jeweils angepassten Kurvenverlauf einer gestreckten Exponentialfunktion dar.

Messung hingegen liegt eine inhomogene Verteilung der Bandstrukturen vor. Die Decay-Kurven  $I_{\text{PL}}(t)$  können hier am besten durch eine gestreckte Exponentialfunktion

$$I_{\text{PL}}(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad \text{mit} \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (5.9)$$

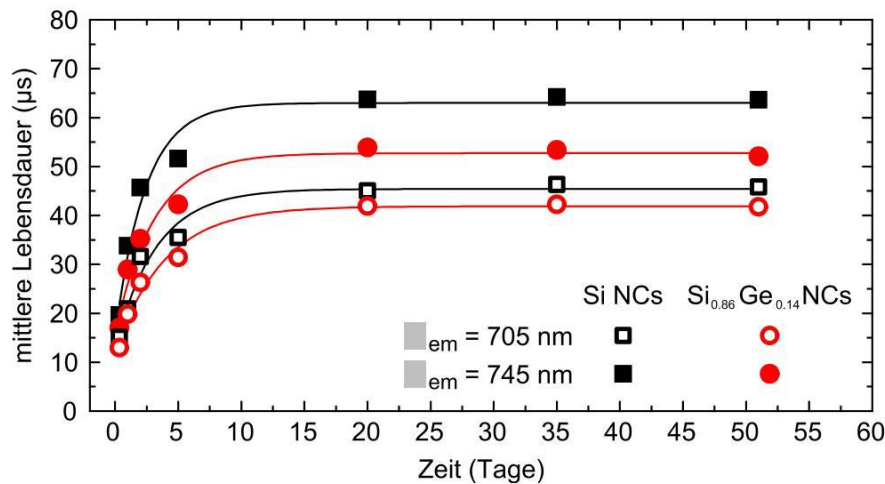
beschrieben werden. Dabei sind  $\tau$  und  $\beta$  freie Parameter, die mittels eines selbstgeschriebenen Programms<sup>1</sup>, basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate, an den gemessenen Kurvenverlauf angepasst werden. Die mittlere Lebensdauer  $\bar{\tau}$ , die als charakteristische Größe zur Beschreibung der Lebensdauer angesehen werden kann, ergibt sich mit Gleichung 5.9 zu

$$\bar{\tau} = \tau \frac{1}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (5.10)$$

wobei  $\Gamma(x)$  die Gammafunktion ist. In Abbildung 5.15 wird gezeigt, wie sich  $\bar{\tau}$  für die  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (2.5 % German) und die Si NCs aus Abbildung 5.14 mit zunehmender Zeit an Luft entwickelt. Die Beobachtung erfolgte bei den Emissionswellenlängen 705 und 745 nm. Für beide Proben ist die gleiche zeitliche Entwicklung zu sehen. Die Zeitkonstanten, die sich aus den an den Verlauf angepassten Exponentialfunktionen ergeben, sind bei den jeweiligen Wellenlängen etwa gleich groß. Zudem ist im direkten Vergleich zu erkennen, dass die mit Germanium dotierten Si NCs eine kürzere mittlere Lebensdauer aufweisen als die reinen Si NCs. Ein identisches Bild ergibt sich für die beiden anderen Proben. Hier erfolgte die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung allerdings bei anderen Emissionswellenlängen, deren Wahl sich an dem jeweiligen Maximum der ersten messbaren PL-Kurven orientiert. Unabhängig von der Emissionswellenlänge kann für alle Proben die gleiche zeitliche Entwicklung festgestellt werden. Während der ersten 10 - 15 Tage

<sup>1</sup>Karsten Potrick, Software Wolfram Mathematica



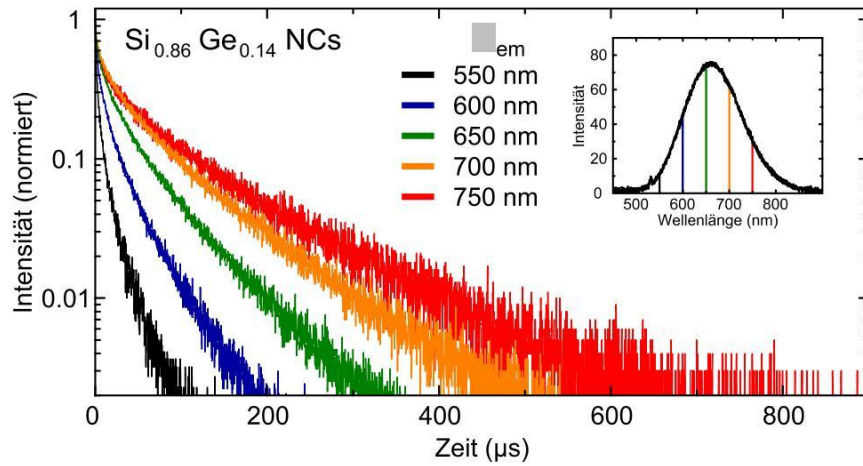


**Abbildung 5.15** Mittlere Lebensdauer  $\bar{\tau}$  des angeregten Zustands als Funktion der Zeit. Die Beobachtung erfolgte insgesamt über einen Zeitraum von  $\sim 300$  Tagen. Nach etwa 20 Tagen an Luft ist keine Veränderung der Lebensdauer mehr zu verzeichnen. Die Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (2.5 % German) (Kreise) sind durch eine kürzere PL-Lebensdauer charakterisiert als die Si NCs (Quadrate).

ist eine kontinuierliche Zunahme in der PL-Lebensdauer zu beobachten, die durch die Passivierung anfänglicher, nicht-strahlender Rekombinationszentren hervorgerufen wird. Danach tritt für  $\bar{\tau}$  keine Veränderung mehr auf. Hierbei sei angemerkt, dass zu diesem Zeitpunkt die Entwicklung des PL-Maximums und der FWHM noch nicht abgeschlossen ist (siehe Abbildung 5.11).

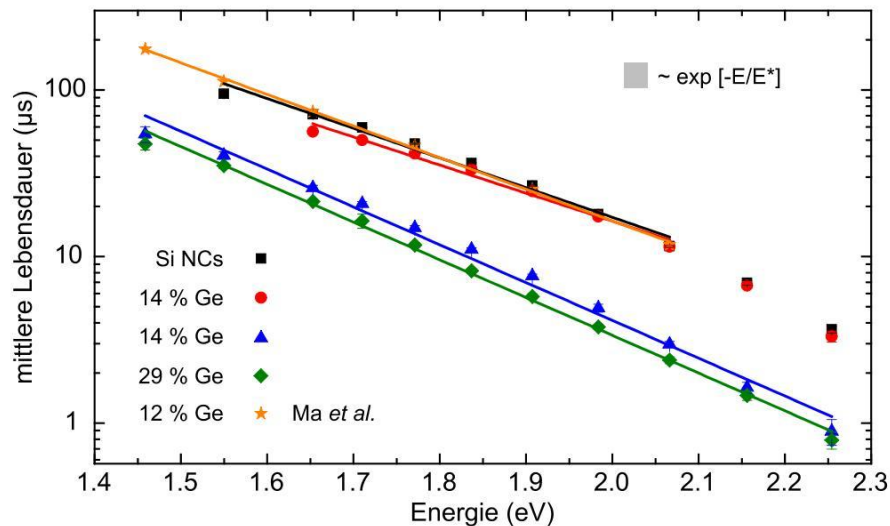
Für Si NCs [30] und für poröses Silizium [141] wurde gezeigt, dass die Lebensdauer eine Funktion der Emissionsenergie (und damit der Teilchengröße) darstellt. Nach [172] ist ein solches Verhalten für alle Halbleiter-Quantenpunkte mit indirekter Bandlücke zu erwarten, d. h., dass die Verteilung der Lebensdauer und deren Wellenlängenabhängigkeit als eine intrinsische Eigenschaft der Nanokristalle aufgefasst wird.

Die nachfolgend, in den Abbildungen 5.16 und 5.17, gezeigten Messergebnisse befassen sich mit dieser Thematik und wurden nach vollständiger Passivierung der Nanokristalle aufgenommen, d. h., es liegt keine Veränderung in der zeitlichen Entwicklung mehr vor. Die Messung der Decay-Kurven erfolgte für alle Proben in einem Bereich von 550 und 850 nm in Schrittwerten von 25 nm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 5.16 nur einige der gemessenen Kurven zu sehen. Im Inset wird die dazugehörige PL-Kurve der Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub>-Nanokristalle (2.5 % German) gezeigt. Die vertikalen Linien markieren die entsprechende Emissionswellenlänge im Spektrum. Anhand der Decay-Kurven ist zu erkennen, dass die Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle eine Wellenlängenabhängigkeit der PL-Lebensdauer aufweisen, wie sie für reine Si NCs charakteristisch ist. Das heißt, dass für Nanoteilchen, die bei längeren Wellenlängen emittieren, ein langsames Abklingen der PL zu beobachten ist. Durch Anpassen einer gestreckten Exponentialfunktion an den Kurvenverlauf wird die mittlere Lebensdauer  $\bar{\tau}$  und der Streckungsfaktor  $\beta$  für jede Emissionswellenlänge ermittelt.



**Abbildung 5.16** PL-Lebensdauer-Kurven der  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (2.5 % German) bei verschiedenen Emissionswellenlängen (550 bis 750 nm in Schritten von 50 nm). Das Inset zeigt das PL-Spektrum der vollständig passivierten Nanokristalle.

In Abbildung 5.17 wird für alle Proben  $\bar{\tau}$  als Funktion der Emissionsenergie dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs bei allen gemessenen Emissionsenergien eine kürzere Lebensdauer aufweisen als die reinen Si NCs. Der Verlauf  $\bar{\tau}(E)$  kann in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion bzw. in der Form  $\log(\bar{\tau}(E))$  durch eine Gerade mit dem negativen Anstieg  $1/E^*$  beschrieben werden [172]. Die Werte, die sich für  $1/E^*$  bzw.  $E^*$



**Abbildung 5.17** Mittlere Lebensdauer als Funktion der Emissionsenergie für verschiedene Ge-Konzentrationen (schwarz: 0 %, rot: 2.5 %, blau: 5 % und grün: 7.5 %). Zusätzlich sind die Ergebnisse einer weiteren Probe von Ma *et al.* [173] mit aufgeführt, die ebenfalls mittels Laserpyrolyse (orange: 5 % German) aber mit anderen Ausgangsbedingungen hergestellt wurde. In [173] ist der Ge-Gehalt mit 8 % angegeben. Eine genauere Analyse der Messergebnisse ergab, dass der wahre Ge-Gehalt 12 % beträgt. Die Werte für den Anstieg  $1/E^*$  der jeweiligen angepassten Geraden sind in Tabelle 5.4 zu finden.

ergeben, sind in Tabelle 5.4 zu finden. Hierbei ist zu beachten, dass für die reinen Si NCs (Quadrat) und die Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (Kreis) sowie für die Probe von Ma *et al.* (Stern) der anzupassende Bereich auf Energien kleiner 2.1 eV beschränkt wurde. Wie in Abbildung 5.17 zu erkennen ist, ist für Emissionsenergien größer als 2.1 eV eine Abweichung vom linearen Verlauf zu sehen. Hier kommt der Einfluss der Defektzentren in der Oxidhülle mehr und mehr zum Tragen und die Messungen der Lebensdauer werden dahingehend beeinflusst. Für die Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs (Raute) scheint dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt zu sein.

Weiterhin werden in Tabelle 5.4 für die Emissionswellenlänge von 700 nm (1.77 eV) repräsentativ die mittlere Lebensdauer  $\bar{\tau}$  und der Streckungsfaktor  $\beta$  zum Vergleich aufgeführt.

$\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4+\text{GeH}_4}$	$\frac{\text{Ge}}{\text{Si}+\text{Ge}}$	$E^*$ [eV]	$\bar{\tau}_{700 \text{ nm}}$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\beta_{700 \text{ nm}}$	$\frac{\bar{\tau}_{\text{Si NCs}}}{\bar{\tau}_{\text{SiGe NCs}}}$
0 %	0 %	0.24	47.58	0.644	1
2.5 %	14 %	0.26	41.54	0.628	1.15
5.0 %	14 %	0.19	14.85	0.465	3.20
7.5 %	29 %	0.19	11.73	0.509	4.06
Ma <i>et al.</i> [173] 5 %	12 %	0.23	46.44	—	1.02

**Tabelle 5.4** Vergleich von  $E^*$  für verschiedene Ge-Konzentrationen sowie die Entwicklung der mittleren Lebensdauer  $\bar{\tau}$  und des Streckungsfaktors  $\beta$  bei einer Emissionswellenlänge von 700 nm.

Aus Tabelle 5.4 ist zu entnehmen, dass mit steigendem Anteil an Germanium die PL-Lebensdauer des angeregten Zustands kürzer wird und dass der Streckungsfaktor  $\beta$  kleiner wird.  $\beta$  kann als ein Maß für die Breite der Lebensdauerverteilung, die sich aus der gestreckten Exponentialfunktion ergibt, angesehen werden. Der kleiner werdende Streckungsfaktor  $\beta$  deutet darauf hin, dass Germanium eine breitere Verteilung in der PL-Lebensdauern bewirkt. Ein ähnliches Verhalten wurde für poröse SiGe-Schichten gefunden [171].

Mit Germanium ist eine gesteigerte Emissionsrate mit bis zu einem Faktor  $\sim 4$  zu beobachten. Dieses Ergebnis ist qualitativ vergleichbar mit den theoretischen Vorhersagen von Weissker *et al.* [32] und Oliveira *et al.* [34, 174]. In den Untersuchungen von Takeoka *et al.* [38] wurde für in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix eingebettete Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs mit  $x = 0.09$  und  $x = 0.27$  im Vergleich zu reinen Si NCs eine Reduzierung der Lebensdauer um ein Faktor 2.25 bzw. 3.3 gefunden.

Auffällig ist, dass die Proben mit jeweils 14 % Germanium einen deutlichen Unterschied für  $\bar{\tau}$  und  $\beta$  aufweisen. Mögliche Gründe werden nachfolgend in der Diskussion 5.3.1 in Verbindung mit den unterschiedlichen PL-Intensitäten beider Proben (siehe Abbildung 5.13) erörtert.

### 5.3.1 Diskussion

Die mittels Laserpyrolyse synthetisierten  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle zeigen in der Entwicklung der Photolumineszenz ein identisches Verhalten wie die reinen Si NCs. In Folge eines natürlich einsetzenden Oxidationsprozesses nach der Entnahme aus dem Vakuum der Clusterstrahlapparatur ist innerhalb weniger Tage sichtbare PL ohne weiterführende Behandlung zu beobachten. Die spektrale Position der PL-Kurven und die einsetzende Blauverschiebung des PL-Maximums sind mit dem Bild des Quantum Confinements vereinbar, d. h., die Größe der Nanopartikel (bezogen auf den kristallinen Kern) nimmt auf Grund des Alterungsprozesses an Luft ab. Des Weiteren ist eine Aufweitung der PL-Bande (Zunahme der Halbwertsbreite), die auf eine unterschiedlich schnelle Oxidation verschiedenen großer  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs zurückzuführen ist, zu verzeichnen. Aus der Tatsache, dass die zeitliche Entwicklung der PL in Sättigung geht, kann gefolgert werden, dass die Oxidation der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs an Luft einen selbstlimitierenden Prozess darstellt. Zudem bestätigen HRTEM-Aufnahmen, dass, analog zu den Si NCs, sphärische Nanopartikel mit einem kristallinen Kern umgeben von einer amorphen Oxidhülle vorliegen.

Betrachtet man nur die mit Ge dotierten Nanokristalle, so ist mit zunehmendem Ge-Gehalt eine Rotverschiebung der PL zu sehen und bei gleichem Ge-Gehalt aber unterschiedlicher Kristallgröße eine Rotverschiebung mit größer werdendem Partikeldurchmesser. Dies ist im Einklang mit dem Modell des Quantum Confinements. Jedoch zeigt sich zum Beispiel für die  $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$  NCs (2.5 % German) im Vergleich mit der reinen Si NC-Probe eine deutliche Verschiebung des PL-Maximums zu größeren Emissionsenergien, die so nicht zu erwarten war. Diese Verschiebung lässt sich so interpretieren, dass auf der einen Seite bei identischen Pyrolysebedingungen kleinere Nanokristalle erzeugt werden und auf der anderen Seite durch den Einbau von Germanium in die Si NCs der Confinement-Effekt stärker zum Tragen kommt. Das heißt, dass für  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs mit einer geringen Änderung der Partikelgröße eine wesentlich stärkere Veränderung der Emissionsenergie einhergeht. Um dies genau abzuklären, sind weitere Experimente in Planung. Mit Hilfe eines Choppers, eine senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Clusterstrahls schnell rotierende Scheibe mit zwei gegenüber liegenden Schlitten, der im Clusterstrahl positioniert wird, ist die Herstellung von Proben mit einer größenseparierten Beschichtung möglich [54,55,113]. An solchen Proben können PL-Messungen in Abhängigkeit von der Partikelgröße durchgeführt werden.

Für die Probe mit dem höchsten Ge-Anteil von 34 % und einer Partikelgröße von 3.63 nm konnte keine PL gemessen werden. Hier ist zu vermuten, dass die durch Germanium bedingte Erhöhung der Defektkonzentration [38,171] ausschließlich nicht-strahlende Übergänge zur Folge hat.

Die Entwicklung der PL-Lebensdauer wurde als Funktion der Zeit an Luft beobachtet, beginnend direkt nach der Entnahme aus dem Vakuum. Nach etwa 10 Tagen ist ein Sättigungsverhalten zu verzeichnen. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen [32, 34] ist für die Lebensdauer nach Abschluss der Entwicklung die Zerfallsrate schneller als für reine Si NCs bei der gleichen Emissionswellenlänge. Nach den Berechnungen von [174] ist eine kürzere Lebensdauer mit zunehmendem Ge-Anteil für Mischnanokristalle zu erwarten. Dies unterstützt die bereits in Verbindung mit der Analyse der Netzebenenabstände getroffene Aussage, dass Mischkristalle vorliegen.

Die Ergebnisse bestätigen die Erwartung, dass die PL-Lebensdauer im Beisein von Germanium kürzer ist. Aber der zu Grunde liegende Prozess kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Auf der einen Seite führt eine größere Anzahl von Defektzentren zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Rekombinationen und damit zu einer kürzeren PL-Lebensdauer. Es ist zu beachten, dass die gemessene PL-Lebensdauer bzw. die PL-Emissionsrate  $\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r}$  sich aus den Raten für strahlende  $\frac{1}{\tau_r}$  und nicht-strahlende  $\frac{1}{\tau_{nr}}$  Übergänge zusammensetzt. Auf der anderen Seite ist durch die Germaniumbeimischung ein stärkerer Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch im Impulsraum gegeben, was eine Verringerung von  $\frac{1}{\tau_r}$  zur Folge hat. Vergleicht man die PL-Lebensdauer der Si<sub>0.86</sub>Ge<sub>0.14</sub> NCs (rot) und der Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs (grün), so ist hier die kürzere Lebensdauer der Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> NCs auf den höheren Ge-Anteil bzw. eine Verringerung von  $\tau_r$  zurückzuführen.

Betrachtet man die Entwicklung der PL-Intensität und PL-Lebensdauer ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Dies zeigt, dass während der ersten Tage nicht-strahlende Defektzentren durch Passivierung der Oberfläche abgebaut werden. Mit  $I_{PL} \propto \frac{\tau_{PL}}{\tau_r}$  und unter der Annahme, dass  $\frac{1}{\tau_r}$  für beide Proben gleich ist, folgt, dass die bereits angesprochene Diskrepanz in den Lebensdauern der beiden Proben mit jeweils 14 % Ge (siehe Abbildung 5.17 rote und blaue Kurve) in Verbindung mit einer wesentlich geringeren PL-Intensität auf eine schlechtere Passivierung zurückzuführen ist.

# KAPITEL VI

---

## SiGe-Oxid-Nanoteilchen

---

In diesem Kapitel werden die Photolumineszenzeigenschaften amorpher Silizium-Germanium-Oxid-Nanoteilchen näher betrachtet. Basierend auf den Ergebnissen für reine  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen [11], die unter UV-Anregung sichtbare, intensive PL zeigen, sollen die in Kapitel 5 diskutierten  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle in Wasser vollständig oxidiert werden. Im Vergleich zu reinen  $\text{SiO}_2$  NPs wird der Einfluss des Germaniums auf das Oxidationsverhalten erörtert, die Lumineszenz auf bekannte Defektzentren in  $\text{SiO}_2$  (siehe Abschnitt 2.2) zurückgeführt und mit möglichen neuen Ge-basierten PL-Zentren verknüpft. Weiterhin wird das SiGe-Oxid-Nanopulver einer thermischen Temperung (400 °C bis 1000 °C) unterzogen und die resultierenden optischen Eigenschaften zusammen mit HRTEM-Analysen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeigt [139].

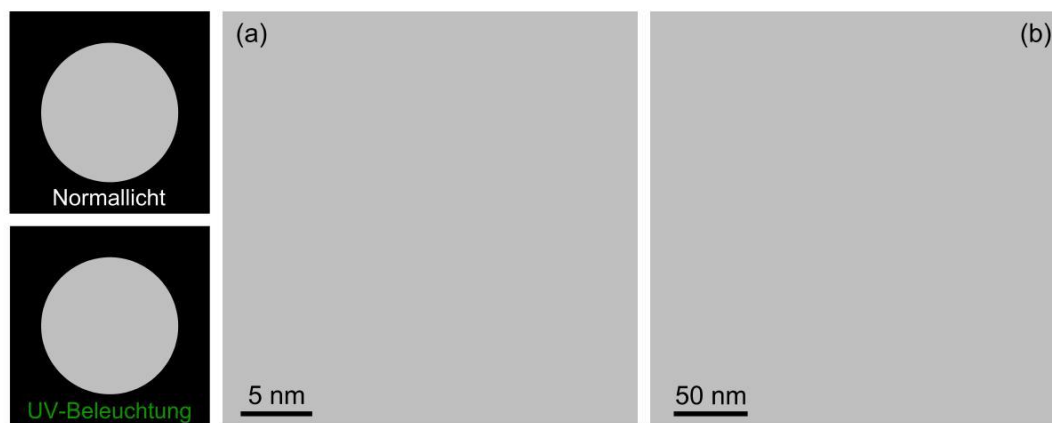
### 6.1 Herstellung, Morphologie und Stöchiometrie

Die Herstellung amorpher SiGe-Oxid-Nanopartikel basiert auf der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozedur zur Synthese von  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver. Als Ausgangsmaterial für das SiGe-Oxid-Nanopulver dienen kristalline  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanoteilchen. Diese wurden mittels Laserpyrolyse von Silan und German unter nachfolgend genannten Bedingungen hergestellt. Bei einem Druck von 330 mbar im Gasströmungsreaktor, einer  $\text{CO}_2$ -Laser-Energie von 45 mJ je Puls, einer Flussrate von  $\Phi_{\text{He}} = 1100$  sccm für Helium sowie einer konstanten Gesamtflussrate für  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  von  $\Phi_{\text{total}} = 22$  sccm mit 2.5 % German wurde die Pyrolyse initiiert. Entsprechend der in [11] beschriebenen Prozedur erfolgt die Oxidation der  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle in Wasser. Als Resultat erhält man ebenfalls ein weißes Pulver, das aber im Gegensatz zu der intensiven rot-orangen PL des reinen  $\text{SiO}_2$ -Nanopulvers (Abbildung 3.2) sichtbare blau-grüne Lumineszenz aufweist. Auf diese Tatsache wird in Abschnitt 6.2 näher eingegangen. Eine photographische Aufnahme der blau-grünen PL unter UV-Anregung mit einer Labor-UV-Lampe bei 254 nm ist in Abbildung 6.1 zu sehen.



Die nanokristalline Struktur der SiGe NCs wurde bereits in Kapitel 5 eingehend analysiert. Dass der kristalline Charakter und die sphärische Gestalt während der Oxidation verloren gehen, belegen HRTEM-Aufnahmen, die ebenfalls in Abbildung 6.1 gezeigt werden. In der hochauflösenden Aufnahme 6.1(a) ist sehr gut die amorphe Struktur der Oxid-Nanopartikel zu erkennen. Im Laufe des Oxidationsprozesses brechen die Bindungen zwischen den Si und/oder Ge-Atomen auf und bilden mit Sauerstoff ein unregelmäßiges Netzwerk ohne feste Gestalt. Aus der Auswertung aller TEM-Aufnahmen geht eine typische Partikelgröße von etwa 8 nm hervor. Ein beispielhafte Aufnahme wird in Abbildung 6.1(b) gezeigt.

Die in Verbindung mit den HRTEM-Aufnahmen durchgeführten EDX-Analysen ergeben für das SiGe-Oxid-Nanopulver einen Anteil von  $\sim 5\%$  Germanium. Dieses Konzentrationsverhältnis deckt sich mit den in Kapitel 5 (Abschnitt 5.1.1) aus der RBS-Analyse gefundenen Werten für das kristalline Ausgangsmaterial. Eine genaue Aussage zur stöchiometrischen Zusammensetzung des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers (bezogen auf den Sauerstoffgehalt) ist schwierig, da die Methode der EDX-Analyse für leichtere Elemente wie Sauerstoff mit einer höheren Unsicherheit verbunden ist. Aus den Ergebnissen der HRTEM-Aufnahmen (amorphe Struktur ohne kristalline Bereiche) zusammen mit den nachfolgend gezeigten Ergebnissen aus den Photolumineszenzmessungen lässt sich jedoch schlussfolgern, dass die Sauerstoffkonzentration für ein vollständig amorphes Netzwerk ausreichend ist.



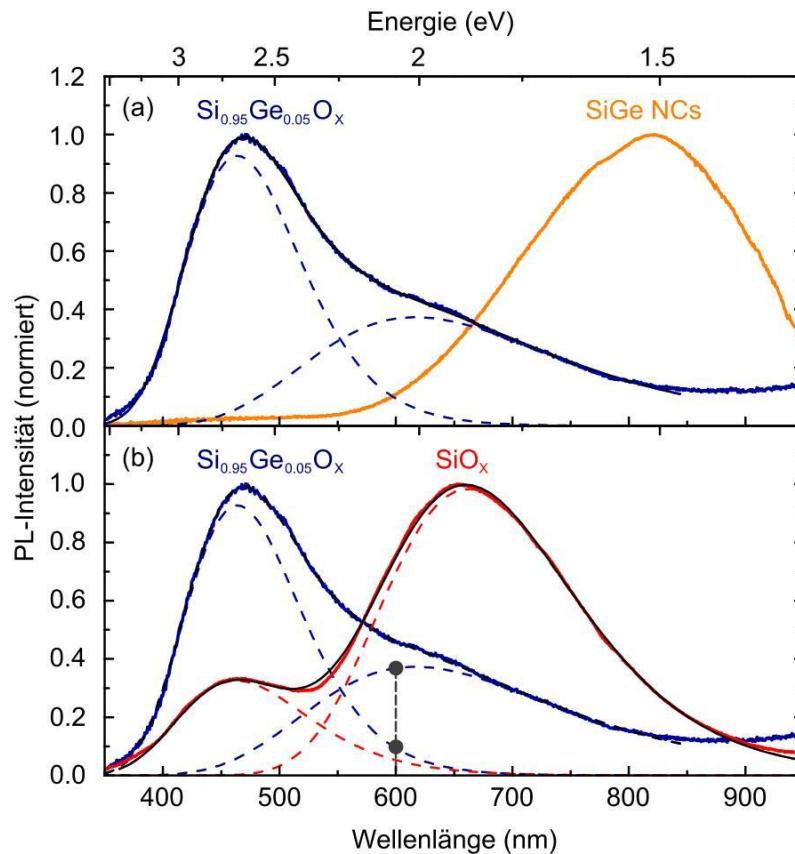
**Abbildung 6.1** Photographische sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen des umgesetzten  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers. Links: Die Photos zeigen das weiße SiGe-Oxid-Nanopulver unter Normallicht und die blau-grüne Photolumineszenz unter UV-Beleuchtung ( $\lambda_{\text{exc}} = 254\text{ nm}$ ). Mitte: Die hochauflösende TEM-Aufnahme belegt die amorphe und unregelmäßige Struktur der oxidierten  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanoteilchen. Rechts: Aus der Analyse aller TEM-Aufnahmen bei geringer Vergrößerung ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von  $\sim 8\text{ nm}$ .

## 6.2 Photolumineszenzeigenschaften

**Photolumineszenzspektren** In Abbildung 6.2(a) wird ein Vergleich der PL vor und nach dem Oxidationsprozess gezeigt. Die PL-Kurve des kristallinen SiGe-Nanopulvers



(orange Kurve) weist einen auffälligen asymmetrischen Verlauf auf. Zum einen ist die typische breite PL-Bande mit einem Maximum bei  $\sim 800$  nm zu sehen, die ihren Ursprung in der strahlenden Band-zu-Band-Rekombination quantisierter Exzitonen hat. Zum anderen ist bei kürzeren Wellenlängen (zwischen 400 und 550 nm) eine schwache PL zu verzeichnen, die durch Defekte in der Oxidhülle der SiGe NCs hervorgerufen wird. Nach dem Oxidationsprozess (blaue Kurve) ist, einhergehend mit der amorphen Struktur der Nanoteilchen, ausschließlich defektbasierte Lumineszenz zu beobachten. Das  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulver zeigt zwei ausgeprägte, sich überlappende Banden im blau-grünen Spektralbereich mit einem Maximum zwischen 400 und 500 nm. Im unteren Graphen von Abbildung 6.2 ist die Photolumineszenzkurve desselben  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers wie zuvor (blaue Kurve) im Vergleich mit der von reinem  $\text{SiO}_x$ -Nanopulver (rote Kurve) dargestellt. Das  $\text{SiO}_x$ -Nanopulver weist analog zu [11] eine breite PL-Bande im rot-orangen Spektralbereich auf. Zusätzlich ist eine weniger intensive Nebenbande im höherenergetischen Bereich zu finden. Es ist zu beachten, dass Colder *et al.* [11] – im Gegensatz zum hier verwendeten Versuchsaufbau – einen Langpassfilter verwendet haben, um das Streulicht des Anregungslasers zu blocken und somit in [11] der Spektralbereich  $< 500$  nm nicht zugänglich war.



**Abbildung 6.2** (a) PL-Spektrum des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers (blaue Kurve) im Vergleich mit dem PL-Spektrum der SiGe-Nanokristalle (orange Kurve). (b) Vergleich der PL zwischen  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulver (blaue Kurve) und reinem  $\text{SiO}_x$ -Nanopulver (rote Kurve). Bei einer Wellenlänge von 600 nm sind zwei Punkte markiert, die für das Verhältnis der PL-Intensitäten beider Defekttypen (ODCs und NBOHCs) herangezogen werden.

Der Verlauf der gemessenen PL-Kurven lässt sich mit jeweils zwei Gauss-Verteilungen (in Einheiten der Energie) anpassen. Für die Maxima der zwei Lumineszenzbanden ergeben sich im Fall des  $\text{SiO}_x$ -Nanopulvers 463 nm und 662 nm und im Fall des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers 463 nm und 617 nm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mindestens zwei verschiedene Typen von Defektzuständen an der Emission beteiligt sind. In Abschnitt 2.2 wurden bereits verschiedene defektbezogene Lumineszenzbanden des amorphen Siliziumdioxids diskutiert. Für die blaue Bande sind Sauerstoffvakanz (ODCs, engl. *oxygen deficiency centers*) mit einem Maximum der PL bei  $\sim 2.7$  eV ( $\sim 460$  nm) [75–78] verantwortlich. Nicht-brückenbildender Sauerstoff (NBOHCs, engl. *nonbridging oxygen hole centers*) hingegen verursacht eine breite PL-Bande bei  $\sim 1.9$  eV ( $\sim 650$  nm) [70–73]. Trotz der geringen Abweichung der PL-Maxima, die das  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulver aufweist (2.68 eV für die blaue Bande und 2.01 eV für die rote Bande), können diese den ODCs und den NBOHCs zugeordnet werden. Die geringe Abweichung ist auf ein größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zurückzuführen. Ein höherer Anteil an Defekten befindet sich an der Oberfläche bzw. ist oberflächennah, wodurch im Vergleich zu den Werten des Festkörpermateri als eine geringe Verschiebung in der Emissionsenergie auftritt. Zudem bewirkt Germanium in der Oxidmatrix zusätzlich eine Variation der Bindungsenergien.

Ein interessanter Aspekt ist das umgekehrte Verhältnis der Intensitäten der blauen und der roten Bande für beide Proben. Studien an weiteren hergestellten SiGe-Oxid-Nanopulvern zeigen, dass immer zwei Banden zu beobachten sind und die relativen Intensitäten der blauen und der roten Bande ein Maß für den Grad der Oxidation darstellen. Eine längere Oxidationszeit in Wasser bewirkt eine höhere Intensität der roten Bande (Zunahme der NBOHCs), wohingegen eine kurze Oxidationszeit eine Dominanz der blauen Bande (ODCs) zur Folge hat. Dieser Effekt ist für reines  $\text{SiO}_x$ -Nanopulver ausgeprägter als für SiGe-Oxid-Nanopulver [175]. Dies deutet darauf hin, dass Germanium den Oxidationsprozess hemmt bzw. eine vollständige Oxidation der NCs nicht unbedingt gegeben ist.

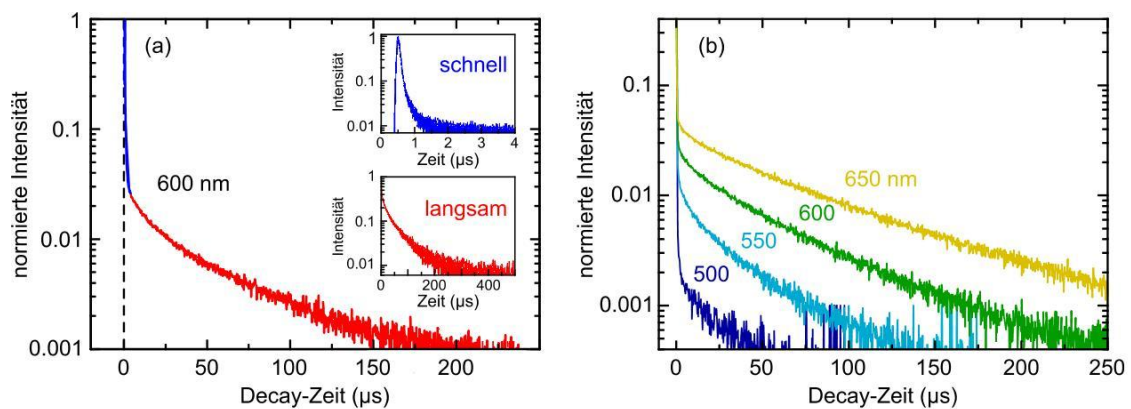
**Lebensdauer messungen** In Abbildung 6.3(a) sind die zeitaufgelösten PL-Messungen des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers bei einer Emissionswellenlänge von 600 nm dargestellt. Zur Messung der Lebensdauer wurde der in Abschnitt 3.3 beschriebene Aufbau verwendet. Es ist zu erkennen, dass die Decay-Kurve durch zwei verschiedenen schnelle Prozesse charakterisiert ist: Ein schneller Abfall (schneller als 1  $\mu\text{s}$ ) und ein langsamer Prozess ( $\sim 1$   $\mu\text{s}$  bis  $\sim 300$   $\mu\text{s}$ ). Dies impliziert zwei verschiedene PL-Mechanismen. Abbildung 6.2(b) ist zu entnehmen, dass sich bei der gewählten Emissionswellenlänge von 600 nm (vertikale, gestrichelte Linie) die Lumineszenzbanden der ODC-Defekte und der NBOHC-Defekte überlappen. Die Zuordnung der verschiedenen schnellen Prozesse zu den Lumineszenzbanden ist über einen Vergleich der jeweiligen Intensitätsverhältnisse möglich.

Das Verhältnis der Photonenintensitäten, die zum schnellen ( $I_{\text{schnell}}$ ) und zum langsamen ( $I_{\text{langsam}}$ ) Abfall gehören, lässt sich aus den entsprechenden Flächen unter der gezeigten Decay-Kurve in Abbildung 6.3(a) bestimmen. Für die Intervalle  $[0, t']$  und  $[t', \infty]$  ergibt sich mit  $t' = 512$  ns für das Verhältnis der Photonenintensitäten  $\frac{I_{\text{schnell}}}{I_{\text{langsam}}} = 0.15$ .

Im PL-Spektrum 6.2(b) ist die Intensität der roten Bande bei 600 nm etwa 4 mal höher als die der blauen Bande. Setzt man die zugehörigen Intensitäten ins Verhältnis, erhält man  $\frac{I_{\text{blau}}}{I_{\text{rot}}} = 0.26$ . Im Vergleich zum Verhältnis der Photonenintensitäten  $\frac{I_{\text{schnell}}}{I_{\text{langsam}}} = 0.15$  zeigt sich eine leichte Diskrepanz. Es ist aber zu berücksichtigen, dass auf Grund der experimentellen Bedingungen – die Pulsbreite des Anregungslasers beträgt 5 ns (FWHM) und die Zeitauflösung des Photomultipliers beträgt 3 ns – der tatsächliche Anteil des schnellen Prozesses in der Decay-Kurve zu gering ausfällt. Daraus folgt für das errechnete Flächenverhältnis ein zu kleiner Wert.

Aus weiteren Decay-Messungen in einem Bereich von 450 nm bis 750 nm in Schrittweiten von 50 nm ergibt sich, dass mit kleiner werdender Emissionswellenlänge, d. h. wenn der Anteil der roten Lumineszenzbande immer geringer wird, die Bedeutung des schnellen Prozesses zunimmt. Die blaue Bande kann somit dem schnellen Prozess und die rote Bande dem langsamen Prozess zugeschrieben werden. Ausgewählte Decay-Kurven werden in Abbildung 6.3(b) dargestellt. Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse bei diesen Emissionswellenlängen ist im Anhang D.2.1 aufgeführt.

Die mittlere Lebensdauer wird durch Anpassen einer gestreckten Exponentialfunktion an den experimentell gemessenen Verlauf [31] bestimmt. Für die Emissionswellenlänge von 600 nm lässt sich für den schnellen Prozess eine mittlere Lebensdauer von  $\tau_{\text{schnell}} \leq 70$  ns abschätzen und für den langsamen Prozess eine mittlere Lebensdauer von  $\tau_{\text{langsam}} \approx 40$   $\mu$ s. In der Literatur finden sich für den langsamen Kanal (NBOHCs) vergleichbare Werte für die Lebensdauer. In [176] wird für die 1.9 eV-Bande von amorphem Siliziumdioxid eine Lebensdauer von  $\sim 10$   $\mu$ s angegeben und für eine Lumineszenzbande bei 2.2 eV ein Wert von etwa 30 ns. Der letztgenannte Wert ist, unter Berücksichtigung der ungenügenden Auflösung des schnellen Kanals, mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von  $\leq 70$  ns für die ODCs gleichzusetzen.



**Abbildung 6.3** (a) Zeitlicher PL-Intensitätsverlauf des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers bei einer Emissionswellenlänge von 600 nm. Es sind zwei verschiedenen schnelle Prozesse zu beobachten. Die Insets zeigen, dass der Unterschied in der Lebensdauer beider Kanäle fast drei Größenordnungen beträgt. (b) PL-Decay-Kurven des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers bei verschiedenen Emissionswellenlängen. Die Decay-Kurven zeigen, dass mit kleiner werdender Emissionswellenlänge der Anteil des schnellen Kanals wächst.

Abschließend sei angemerkt, dass die Lebensdauermessungen, die an reinen  $\text{SiO}_x$ -Nanoteilchen durchgeführt wurden, übereinstimmende Werte für die rote Lumineszenzbande ergeben. Für die Lebensdauer des langsamen Prozesses ergibt sich bei einer Emissionswellenlänge von 600 nm ein Wert von 38  $\mu\text{s}$ .

### 6.3 Thermisches Tempern des SiGe-Oxid-Nanopulvers

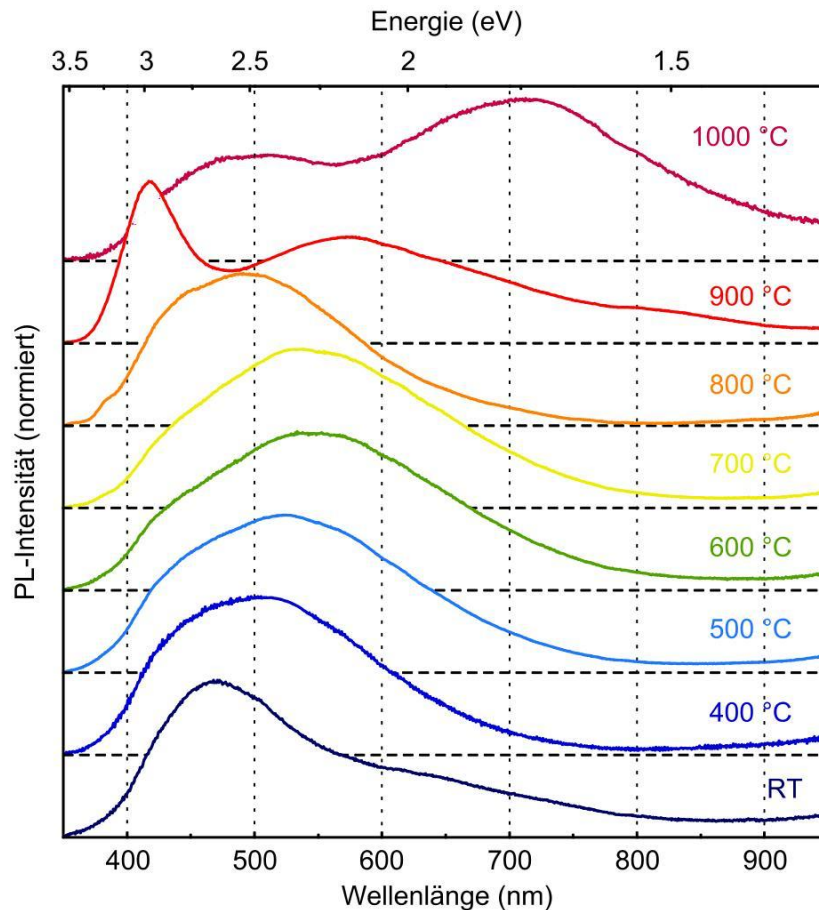
Aus dem PL-Spektrum des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers in Abbildung 6.2 (blaue Kurve) ist ersichtlich, dass eine Inhomogenität in der Stöchiometrie vorliegt. Auf der einen Seite sind Sauerstoffvakanzan (ODCs) vorhanden (blaue Bande) und auf der anderen Seite ist nicht-brückenbildender Sauerstoff (NBOHCs) im PL-Prozess involviert (rote Bande). Untersucht man den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die optischen Eigenschaften, können Aussagen über die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung  $x$  getroffen werden. Durch thermisch aktivierte Prozesse (Diffusion, Nukleation, Bildung amorpher oder kristalliner Cluster) werden in Abhängigkeit von der Ausgangsstöchiometrie bestehende Defektzustände abgebaut oder neue Defektzustände erzeugt, die sich auf die spektralen PL-Eigenschaften auswirken.

Das thermische Tempern wurde unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Argon-Atmosphäre in einem Hochtemperaturofen (GERO Hochtemperatur-Rohröfen für Vertikalbetrieb 1800 °C, Typ HTRV) durchgeführt. Ein typischer Verlauf der Temperatur während des Temperprozesses ist im Anhang D.1.1 zu finden. Die Temperung des Nanopulvers in einem Bereich von 400 °C bis 1000 °C erfolgte in mehreren Schritten bei einer Haltezeit von jeweils einer Stunde mit einer Temperaturerhöhung um jeweils 100 °C. Die entsprechenden Photolumineszenzspektren, die nach jedem Tempersschritt gemessen wurden, sind zusammen mit der PL-Kurve des nicht getemperten Nanopulvers (RT) in Abbildung 6.4 dargestellt.

Für die ersten drei Tempersschritte (400 °C bis 600 °C) ist in den aufgenommen PL-Kurven eine kontinuierliche Rotverschiebung zu erkennen. Daran anschließend, für 700 °C und 800 °C, ist eine deutliche Blauverschiebung zu verzeichnen. Die Verschiebung des PL-Maximums in Abhängigkeit von der Temperatur lässt auf thermisch induzierte Umordnungsprozesse schließen, die das Verhältnis von ODC-Oberflächendefekten zu oberflächennahen bzw. Volumen-ODC-Defekten ändern. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Intensität der roten Lumineszenzbande ( $\sim 640$  nm, NBOHCs) nach dem Schritt bei 800 °C abgenommen hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei hohen Temperaturen der Defektzustand des nicht-brückenbildenden Sauerstoffs durch Bindungen mit Nachbaratomen abgebaut wird.

Nachdem das Nanopulver eine Stunde bei 900 °C getempert wurde, zeigt sich einerseits im PL-Spektrum eine deutliche Rotverschiebung der Lumineszenzbande zu  $\sim 2.2$  eV ( $\sim 580$  nm) und andererseits erscheint bei 3.0 eV ein intensiver, schmalbandiger Peak. Das Auftreten des 3.0 eV-Peaks ist nach [177, 178] auf die Erzeugung neu-

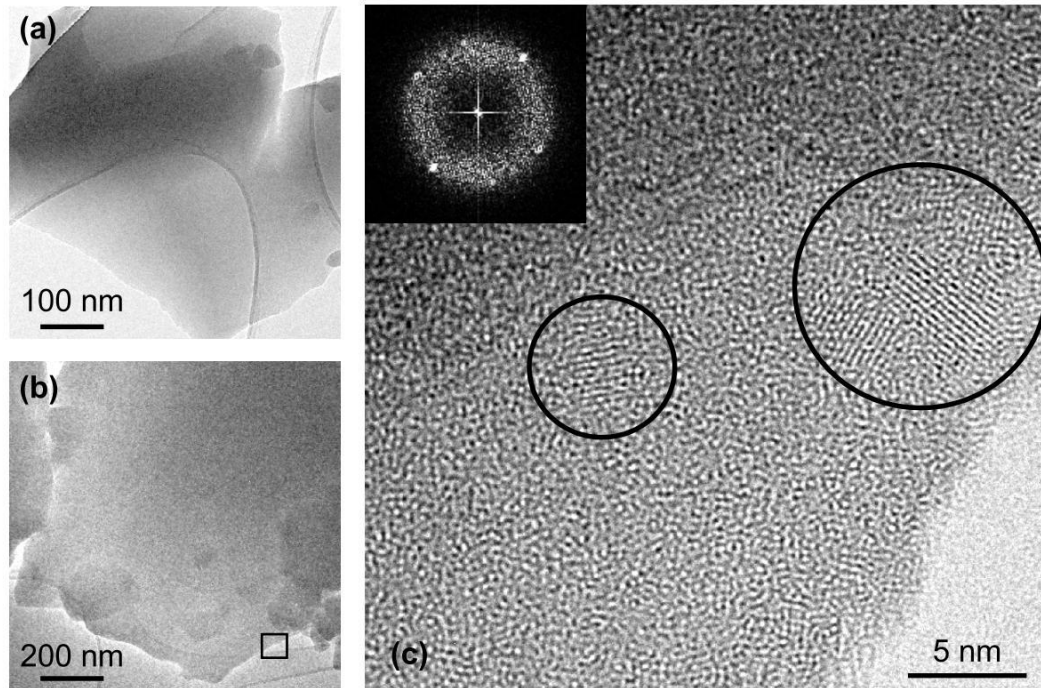




**Abbildung 6.4** Entwicklung der Photolumineszenz des  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulvers in Folge thermischen Tempens. Nach jedem Tempersschritt wurde ein PL-Spektrum aufgenommen. Mit steigender Temperatur ist zuerst eine Rotverschiebung (400 °C bis 600 °C) gefolgt von einer Blauverschiebung (700 °C und 800 °C) zu beobachten. Bei höheren Temperaturen (900 °C und 1000 °C) zeigt sich eine deutliche Veränderung in der Charakteristik der PL-Kurve.

er Ge-bezogener ODC-Defektzentren zurückzuführen, d. h. in den  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  wird Si durch Ge zu  $\equiv\text{Si}-\text{Ge}\equiv$  oder  $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$  ersetzt. Salh *et al.* [178] haben in amorphen, mit Ge-Ionen implantierten Siliziumdioxidschichten durch thermisches Tempern (zwischen 700 °C und 1100 °C) die Bildung von Clustern untersucht. Kathodolumineszenzmessungen zeigen einen starken Anstieg des intensiven, violetten Peaks (3.0 eV bzw.  $\sim 410$  nm) bei Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C. In Verbindung mit TEM-Aufnahmen, in denen kleine Ge Ncs zu sehen sind, wird dort der 3.0 eV-Peak auf ODC-Defektzustände an der Oberfläche von Ge-Clustern zurückgeführt. Überträgt man diese Interpretation auf die vorliegende SiGe-Oxid-Probe, bedeutet dies, dass bei einer Temperatur von 900 °C kleine Ge-Cluster innerhalb der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel auskristallisieren.

Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, zeigt das Nanopulver nach dem letzten Tempersschritt bei 1000 °C Photolumineszenz, die den gesamten Spektralbereich von 400 bis 900 nm abdeckt. Hier können im Wesentlichen zwei breite Lumineszenzbanden bei  $\sim 500$  nm und  $\sim 700$  nm ausgemacht werden, die in der Summe zur Emission von weißem Licht führen. Für die rote Bande ist zu klären, ob die Lumineszenz ausschließlich Defekten (NBOHCs)



**Abbildung 6.5** HRTEM-Aufnahmen des SiGe-Oxid-Nanopulvers nach dem letzten Tempersschritt bei 1000 °C. Die Aufnahmen (a) und (b) zeigen sub-µm-große SiO<sub>2</sub>-Plättchen. Die hochauzulösende TEM-Aufnahme in Bild (c) wurde von dem in Bild (b) mit einem Quadrat markierten Bereich angefertigt und zeigt, dass kristalline Nanopartikel in die SiO<sub>2</sub>-Plättchen eingebettet sind.

zugeordnet werden kann oder ob sich auf Grund des Temperns bei 1000 °C Si-Nanokristalle gebildet haben. Wie bereits einleitend erwähnt, ist eine Methode zur Herstellung von Si-Nanokristallen die Implantation von Si-Ionen in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix. Hier ist eine nachfolgende Temperung bei hohen Temperaturen notwendig, damit sich Si NCs durch Abbau des Si-Überschusses bilden [37, 85, 179, 180].

Um das Vorhandensein von Si NCs zu verifizieren, wurden HRTEM-Aufnahmen des bei 1000 °C getemperten Pulvers angefertigt. Diese sind in Abbildung 6.5 dargestellt und zeigen bei geringer Vergrößerung ((a) und (b)), dass sich sub-µm-große SiO<sub>2</sub>-Plättchen gebildet haben. Der in Bild (b) durch ein Quadrat markierte Bereich ist in Aufnahme (c) hochauzulösend dargestellt. Es ist zu erkennen, dass kristalline Nanopartikel (markiert durch schwarze Kreise) in die SiO<sub>2</sub>-Plättchen eingebettet sind. Die Analyse des Netzebenenabstands ergibt für die markierten Partikel 0.318 nm (links) und 0.315 nm (rechts). Diese Werte kommen dem (111)-Ebenenabstand im Siliziumfestkörper von 0.314 nm sehr nahe und sind hinreichend verschieden vom (111)-Ebenenabstand im Germaniumfestkörper (0.327 nm). Die Beobachtung von Si-Nanokristallen unterstützt die Vermutung, dass die Lumineszenz der roten Bande (~ 700 nm) nach dem letzten Tempersschritt bei 1000 °C auf der strahlenden Rekombination von Exzitonen in Si NCs beruht. Es sei angemerkt, dass für die hier angegebenen Netzebenenabstände auch Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle in Frage kommen (siehe Abschnitt 5.1.2). Diese Tatsache wird in der sich anschließenden Diskussion berücksichtigt.

Savchyn *et al.* [181] haben die optischen Eigenschaften von siliziumreichen  $\text{SiO}_2$ -Filmen als Funktion der Tempertemperatur in einem Bereich von 600 °C - 1200 °C untersucht. Bezogen auf die Probe XSO ohne Erbiumdotierung wird hier eine Blauverschiebung von 530 nm zu 460 nm zwischen 600 °C und 800 °C beobachtet, die der in Abbildung 6.4 gezeigten Verschiebung sehr ähnlich ist. Zudem zeigt sich ein nahezu identisches Bild für deren PL-Spektren bei 1000 °C bzw. 1100 °C. Hier sind zwei Banden bei 450 nm und 740 nm in Analogie zur PL-Kurve in Abbildung 6.4 zu finden. Die rote PL-Bande wird mit der strahlenden Rekombination von Exzitonen in Si-Nanokristallen erklärt, die sich während des Temperungsprozesses gebildet haben. Eine ähnliche Interpretation der PL-Banden ist in [180] zu finden. Hier wurden Proben mit Si NCs eingebettet in  $\text{SiO}_2$  durch Ionenimplantation gefolgt von einem Temperschritt hergestellt.

Abschließend sollen die absoluten Intensitäten der in Abbildung 6.4 normiert dargestellten PL-Kurven näher betrachtet werden. Für jeden Temperschritt ist das Intensitätsmaximum kontinuierlich angestiegen. Vergleicht man die ursprüngliche PL-Kurve (RT) mit der PL-Kurve für 1000 °C, so ist die PL-Intensität um einen Faktor 2 stärker. Diese Verstärkung in der Emission zeigt sich noch deutlicher, wenn die gesamte Emission (Fläche unter der PL-Kurve) betrachtet wird. Im Gegensatz zu reinen  $\text{SiO}_2$  NPs, bei denen in Folge des Temperns eine drastische Abnahme in der PL-Intensität (besonders die der roten Bande) zu beobachten ist [175], zeigt das  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopulver eine Zunahme in der PL-Intensität. Eine solche Zunahme mit steigender Tempertemperatur wurde auch in mit Ge-Ionen implantierten  $\text{SiO}_2$ -Filmen beobachtet [177]. Zu beachten ist, dass der Vergleich von Proben, in denen durch Implantation gezielt ein Überschuss von Ge (oder Si) aufgebaut wird, mit Proben aus der Laserpyrolyse auf der quantitativen Ebene nur bedingt möglich ist, da Temperatur und Dauer des Temperprozesses in Verbindung mit der unbekannten Ausgangsstöchiometrie die PL-Intensität beeinflussen [179].

## 6.4 Diskussion

Die Analyse der Photolumineszenzspektren der durch Oxidation in Wasser hergestellten amorphen  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanoteilchen sowie der bis zu einer Temperatur von 800 °C getemperten Nanoteilchen zeigt, dass die PL durch strahlende Übergänge an Defekten charakterisiert ist. Für das thermisch unbehandelte Nanopulver sind zwei Lumineszenzbanden mit einem Maximum bei 463 nm (ODCs) und 617 nm (NBOHCs) zu beobachten. Der sehr breitbandige Emissionsbereich für jeden Defekttyp ist zum einen auf das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und zum anderen auf die amorphe Struktur der Nanoteilchen zurückzuführen. Im Vergleich zum Volumenmaterial ist die Defektdichte an der Oberfläche wesentlich höher. Dies und Unterschiede in der lokalen Umgebung eines einzelnen Defekts führen zu einer Verteilung von Energiezuständen, die sich in einer breiten Emissionsbande widerspiegelt.



Im Vergleich zur Lumineszenz der reinen  $\text{SiO}_2$  NPs ist auffällig, dass die blaue Bande für die mit Germanium dotierte Probe deutlich ausgeprägter ist. Da diese Bande durch Sauerstoffvakanzten bedingt ist, deutet dies darauf hin, dass eine vollständige Oxidation der Nanokristalle (bei gleicher Oxidationsdauer) durch das Vorhandensein von Germanium erschwert wird.

Die Temperexperimente zeigen, dass das oxidierte Nanopulver für Sauerstoff substöchiometrisch ist. Die Bildung von Ge NCs und Si NCs bei hohen Temperaturen kann nur mit einem Überschuss an Si und Ge erklärt werden. Die Blau- bzw. Rotverschiebung der PL, die in Folge der thermischen Behandlung zu beobachten ist, lässt sich wie folgt erklären. Die kontinuierliche Rotverschiebung bis zu einer Temperatur von 600 °C ist auf eine Veränderung in der relativen Verteilung der ODC-Defektzustände zurückzuführen. Während der ersten Temperschritte agglomerieren die individuellen Nanoteilchen und verschmelzen zu größeren Partikeln. Dadurch ändert sich das Verhältnis von ODC-Defekten an der Oberfläche zu denen im Volumen (bzw. oberflächennah) zugunsten der ODC-Defekte innerhalb der Partikel. Die danach einsetzende Blauverschiebung (700 °C bis 900 °C) beruht auf der sukzessiven Bildung kleiner Ge-Nanokristalle innerhalb der amorphen Oxid-Nanoteilchen. Der intensive, schmalbandige Peak bei 3.0 eV, der aus strahlenden Übergängen an ODC-Defektzuständen an der Oberfläche der Ge NCs resultiert, zeugt von einer hohen Anzahl an uniformen Ge NCs. Neben dem schmalen Peak im violetten Spektralbereich ist zudem eine breite Lumineszenzbande bei ~ 580 nm zu verzeichnen, die nach einem weiteren Temperschritt bei 1000 °C eine deutliche Rotverschiebung aufweist. Diese Bande ist auf die Bildung von Si-Nanokristallen zurückzuführen. Die Rotverschiebung erklärt sich (im Modell des Quantum-Confinements) durch ein Anwachsen der Si NCs auf Grund der höheren Temperatur.

Das Verschwinden des 3.0 eV-Peaks bei 1000 °C lässt sich wie folgt deuten. Im letzten Temperschritt wird die Schmelztemperatur von Ge (~ 940 °C) überschritten, d. h. die Ge-Cluster lösen sich auf und die Ge-Atome diffundieren in der  $\text{SiO}_x$ -Matrix. Da parallel die Bildung der Si NCs einsetzt, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich durch Kokondensation von Silizium und Germanium  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle bilden. Wie in Kapitel 5 erläutert wurde, ist in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs die Rekombinationsenergie der Exzitonen eine Funktion sowohl der Größe der Nanokristalle als auch des Germaniumanteils. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache resultiert die sehr breite rote Bande bei 700 nm (1000 °C) vermutlich aus der Koexistenz von unterschiedlich mit Germanium dotierten Si NCs.

Eine weitere Auswirkung des Germaniums zeigt sich in der kontinuierlichen Zunahme der (integrierten) PL-Intensität für die  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$  NPs mit steigender Temperatur im Gegensatz zu den reinen  $\text{SiO}_2$  NPs. Das bedeutet, dass durch das Hinzufügen von Germanium eine höhere Defektkonzentration vorhanden ist bzw. erzeugt werden kann.

# KAPITEL VII

---

## Zusammenfassung

---

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war die Herstellung siliziumbasierter Nanostrukturen sowie deren strukturelle und optische Charakterisierung. Die Synthese sowohl reiner Si-Nanokristalle als auch mit Germanium dotierter  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Nanokristalle erfolgte mittels laserinduzierter Pyrolyse von Silan und German. Durch Oxidation der Nanokristalle in Wasser konnten amorphe Oxid-Nanoteilchen hergestellt werden.

Im Fall der reinen Si NCs und  $\text{SiO}_2$  NPs lag der Fokus der Untersuchungen auf der Charakterisierung der optischen Eigenschaften einzelner Nanopartikel, um zu klären inwieweit der Ursprung der PL in den Si NCs auf den Quantum-Confinement-Effekt oder auf Defekte in der  $\text{SiO}_2$ -Hülle zurückgeführt werden kann. Für die kristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs wurden mittels spektral aufgelöster und zeitaufgelöster Spektroskopie die optischen Eigenschaften als Funktion des Germaniumgehalts studiert. Zudem wurden aus den  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  NCs amorphe SiGe-Oxid-Nanoteilchen synthetisiert, die anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen wurden.

**Einzelpartikelspektroskopie an Si NCs und  $\text{SiO}_2$  NPs** Mit Hilfe der Laserkonfokalmikroskopie wurden die PL-Eigenschaften individueller  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen und Si-Nanokristalle untersucht. Zunächst erfolgte die Präparation der Proben entsprechend der Standardprozedur für die konfokale Mikroskopie, d. h. die Nanopartikel wurden in eine Polymermatrix eingebettet. Die Fluoreszenzbilder zur Visualisierung des Übergangsdipolmoments ergeben sowohl für die  $\text{SiO}_2$  NPs als auch für die Si NCs ausschließlich Coffee-Bean-Muster. Für die Si NCs heißt das, dass in diesem Fall lokalisierte Defektzustände in der Oxidhülle der Nanokristalle die PL-Eigenschaften bestimmen. Aus der Analyse der Fluoreszenzbildern der  $\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen und der Si-Nanokristalle folgt, dass es für beide Nanosysteme keine Vorzugsrichtung in der Orientierung des TDMs gibt. Die zufällige Ausrichtung des TDMs spiegelt einen hohen Grad an individueller und unabhängiger Polarisierung wider, was den individuellen Charakter eines jeden einzelnen Nanopartikels hervorhebt. Weiterhin zeigt das Fluoreszenzverhalten der Nanoteilchen die in der Einzelteilchenspek-

troskopie typisch auftretenden Phänomene wie Blinken und Bleichen. Aus den Ergebnissen der Polarisationsmikroskopie geht hervor, dass das induzierte Dipolmoment für Absorption und Emission die gleiche Orientierung aufweist.

Es wurde gezeigt, dass die Art der Probenpräparation einen merklichen Einfluss auf die PL-Eigenschaften hat. Werden die Si-Nanokristalle in ein Polymer eingebettet, ist ausschließlich defektbasierte Lumineszenz zu beobachten. Durch direktes Aufbringen der Si NCs auf das Substrat in der Clusterstrahlapparatur konnten Proben für die konfokale Mikroskopie ohne Polymermatrix hergestellt werden. Die Fluoreszenzmuster der *freistehenden*, sauerstoff-passivierten Si NCs zeigen, dass QC-PL und Defekt-PL parallel auftreten. Die Charakteristik der gemessenen PL-Kurven, d. h. die spektrale Verteilung der Einzelteilchenspektren sowie der Intensitätsverlauf der Lumineszenz von Spektrum zu Spektrum, lässt sich mit dem Modell des Quantum Confinements erklären. Dass mehrheitlich Defektleuchten registriert wurde – das ermittelte Verhältnis zwischen beiden Rekombinationsprozessen (Anzahl der Teilchen) liegt bei 1.5 – ist auf die unterschiedlich lange Lebensdauer beider Prozesse zurückzuführen, auf die Anregungswellenlänge sowie darauf, dass in der konfokalen Mikroskopie leuchtstarke Emittter einfacher zu detektieren sind. Die Frage inwieweit QC-PL und Defektleuchten in einem einzelnen Nanokristall wechselseitig auftreten, bedarf noch einer weiteren Klärung.

**Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle** Es konnte gezeigt werden, dass sich matrix-freie Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle durch laserinduzierte Pyrolyse von Silan und German erzeugen lassen. Die atomare Germaniumkonzentration in den synthetisierten Partikeln wurde mittel RBS-Spektrometrie und EDX-Spektroskopie analysiert. Es zeigt sich, dass Germanium zu einem höheren Anteil in den Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs vorhanden ist als es das Ausgangsverhältnis der gasförmigen Vorläufer angibt. Hochauflösende TEM-Aufnahmen belegen, dass hochreine, nicht-agglomerierte, sphärische Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> NCs vorliegen, die in ihrer Morphologie und Struktur, d. h. ein monokristalliner Kern umgeben von einer Oxidhülle, mit reinen Si NCs identisch sind.

Die Beobachtungen aus der zeitlichen Entwicklung der Photolumineszenzeigenschaften, die in Folge einer kontinuierlichen Oxidation an Luft einer Veränderung unterliegen – eine Blauverschiebung der PL-Kurve und eine Zunahme der PL-Lebensdauer – können im Rahmen des Quantum-Confinement-Modells erklärt werden. Die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge korreliert mit dem kleiner werdenden SiGe-Kern und die Zunahme der mittleren Lebensdauer  $\bar{\tau}$  ist auf den Abbau nicht-strahlender Defektzentren durch Passivierung zu erklären. Weiterhin ist mit steigendem Anteil an Germanium eine Verkürzung der PL-Lebensdauer bzw. eine gesteigerte Emissionsrate zu beobachten.

**SiGe-Oxid-Nanoteilchen** Durch Oxidation der Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Nanokristalle in doppelt destilliertem Wasser wurden SiGe-Oxid-Nanoteilchen hergestellt. HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass nach der Oxidation Nanoteilchen mit einer amorphen Struktur vorliegen. Spektral aufgelöste und zeitaufgelöste PL-Messungen an den Si<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub>O<sub>x</sub>-Nanopartikeln ergeben,

dass zwei strahlende Defektzentren – NBOHCs für die rote Bande bei 640 nm und ODCs für die blaue Bande bei 465 nm – die PL-Eigenschaften bestimmen.

Das SiGe-Oxid-Nanopulver wurde einer thermischen Temperung (400 °C bis 1000 °C) unterzogen und die resultierenden optischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Es zeigt sich, dass durch die thermische Behandlung eine Fluktuation in der Verteilung der Defektzustände in der Oxidmatrix hervorgerufen wird. Bei Temperaturen zwischen 400 und 800 °C in Schritten von 100 °C ist eine Rotverschiebung gefolgt von einer Blauverschiebung der breiten strukturlosen PL-Bande zu verzeichnen. Die Temperexperimente bei hohen Temperaturen zeigen, dass das oxidierte Nanopulver für Sauerstoff substöchiometrisch ist. Die Bildung von Ge NCs und Si NCs bei 900 °C bzw. 1000 °C kann nur mit einem Überschuss an Si und Ge erklärt werden. Weiterhin wurde, im Gegensatz zu reinen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, für die Ge-dotierten SiGe-Oxid-Nanopartikel eine Zunahme der PL-Intensität mit steigender Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung beobachtet.



---

# Literaturverzeichnis

---

- [1] FEYNMAN, R. P.: *There is plenty of room at the bottom*. 1959  
<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>
- [2] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a Controllable Vacuum Gap. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982), S. 178–180
- [3] CANHAM, L. T.: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. In: *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990), S. 1046
- [4] LEHMANN, V. ; GÖSELE, U.: *In situ* extended x-ray absorption fine structure spectroscopy of thin-film nickel hydroxide electrodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), S. 856
- [5] PAVESI, L. ; NEGRO, L. D. ; MAZZOLENI, C. ; FRANZO, G. ; PRIOLO, F.: Optical gain in silicon nanocrystals. In: *Nature* 408 (2000), S. 440
- [6] WALTERS, R. J. ; BOURIANOFF, G. I. ; ATWATER, H. A.: Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals. In: *Nature Mater.* 4 (2005), S. 143–146
- [7] CHO, E.C. ; PARK, S. ; HAO, X. ; SONG, D. ; CONIBEAR, G. ; PARK, S.C. ; GREEN, M.A.: Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cell. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 245201
- [8] BAHRUJI, H. ; BOWKER, M. ; DAVIES, P.R.: Photoactivated reaction of water with silicon nanoparticles. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 8504–8510
- [9] HOFMEISTER, H. ; HUISKEN, F. ; KOHN, B.: Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. In: *Eur. Phys. J. D* 9 (1999), S. 137–140
- [10] HUISKEN, F. ; HOFMEISTER, H. ; KOHN, B. ; LAGUNA, M.A. ; PAILLARD, V.: Laser production and deposition of light-emitting silicon nanoparticles. In: *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000), S. 305–313
- [11] COLDER, A. ; HUISKEN, F. ; TRAVE, E. ; LEDOUX, G. ; GUILLOIS, O. ; REYNAUD, C. ; HOFMEISTER, H. ; PIPPEL, E.: Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles. In: *Nanotechnology* 15 (2004), S. L1–L4
- [12] SA'AR, A. ; DOVRAT, M. ; JEDRZEJEWSKY, J. ; POPOV, I. ; BALBERG, I.: The role of quantum confinement and surface chemistry in silicon nanocrystals at the strong confinement regime. In: *Physica Status Solidi (a)* 204 (2007), S. 1491–1496

- [13] PARAK, W. J. ; PELLEGRINO, T. ; PLANK, C.: Labelling of cells with quantum dots. In: *Nanotechnology* 16 (2005), S. 9–25
- [14] WANG, L. ; REIPA, V. ; BLASIC, J.: Silicon Nanoparticles as a Luminescent Label to DNA. In: *Bioconjugate Chem.* 15 (2003), S. 409–412
- [15] EMPEDOCLES, S. A. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1996), S. 3873
- [16] NIRMAL, M. ; DABBOUSI, B. O. ; BAWENDI, M. G. ; MACKLIN, J. J. ; TRAUTMAN, J. K. ; HARRIS, T. D. ; BRUS, L. E.: Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. In: *Nature* 383 (1996), S. 802
- [17] EMPEDOCLES, S. A. ; NEUHAUSER, R. ; SHIMIZU, K. ; BAWENDI, M. G.: Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 1243–1256
- [18] SARK, W. G. J. H. M. ; FREDERIX, P. L. T. M. ; BOL, A. A. ; GERRITSEN, H. C. ; MEIJERINK, A.: Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. In: *ChemPhysChem* 3 (2002), S. 871
- [19] TIMOSHENKO, V. Y. ; KUDRYAVTSEV, A. A. ; OSMINKINA, L. A. ; VORONTSOV, A. S. ; RYABCHIKOV, Yu. V. ; BELOGOROKHOV, I. A. ; KOVALEV, D. ; KASHKAROV, P. K.: Silicon nanocrystals as photosensitizers of active oxygen for biomedical applications. In: *JETP Letters* 83 (2006), S. 423–426
- [20] MASON, M. D. ; CREDO, G. M. ; WESTON, K. D. ; BURATTO, S. K.: Luminescence of Individual Porous Si Chromophores. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 5405
- [21] CREDO, G. M. ; MASON, M. D. ; BURATTO, S. K.: External quantum efficiency of single porous silicon nanoparticles. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1978
- [22] CICHOS, F. ; MARTIN, J. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Emission intermittency in silicon nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 115314
- [23] MARTIN, J. ; CICHOS, F. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Spectroscopy of single silicon nanoparticles. In: *J. Lumin.* 108 (2004), S. 347–350
- [24] MARTIN, J.: *Orts- und zeitaufgelöste optische Spektroskopie an Silizium-Nanokristallen*. Chemnitz, Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz, Diss., 2004
- [25] SYCHUGOV, I. ; JUHASZ, R. ; LINNROS, J. ; VALENTA, J.: Luminescence blinking of a Si quantum dot in a SiO<sub>2</sub> shell. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 115331
- [26] MARTIN, J. ; CICHOS, F. ; HUISKEN, F. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Electron-phonon coupling and localization of excitons in single silicon nanocrystals. In: *Nano Lett.* 8 (2008), S. 656–660
- [27] VALENTA, J. ; FUCIKOVA, A. ; VACHA, F. ; ADAMEC, F. ; HUMPOLICKOVA, J. ; HOF, M. ; PELANT, I. ; KUSOVA, K. ; DOHNALOVA, K. ; LINNROS, J.: Light-Emission Performance



- of Silicon Nanocrystals Deduced from Single Quantum Dot Spectroscopy. In: *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), S. 2666–2672
- [28] BASCHE, T. ; MOERNER, W. E. ; ORRIT, M. ; WILD, U. P.: *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. VCH, 1997
- [29] WILSON, W. L. ; SZAJOWSKI, P. F. ; BRUS, L. E.: Quantum confinement in Size-Selected Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals. In: *Science* 262 (1993), S. 1242
- [30] HUISKEN, F. ; LEDOUX, G. ; GUILLOIS, O. ; REYNAUD, C.: Light-Emitting Silicon Nanocrystals from Laser Pyrolysis. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), S. 1861
- [31] GUILLOIS, O. ; HERLIN-BOIME, N. ; REYNAUD, C. ; LEDOUX, G. ; HUISKEN, F.: Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), S. 3677
- [32] WEISSKER, H.-Ch. ; FURTHMÜLLER, J. ; BECHSTEDT, F.: Excitation Energies and Radiative Lifetimes of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  Nanocrystals: Alloying Versus Confinement Effects. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 085501
- [33] WEISSKER, H.-Ch. ; FURTHMÜLLER, J. ; BECHSTEDT, F.: Structural relaxation in Si and Ge nanocrystallites: Influence on the electronic and optical properties. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 245304
- [34] OLIVEIRA, E. L. ; ALBUQUERQUE, E. L. ; SOUSA, J. S. ; FARIAS, G. A.: Excitons in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanocrystals: Ab initio calculations. In: *J. Appl. Phys.* 103 (2008), S. 103716
- [35] TAKEOKA, S. ; FUJII, M. ; HAYASHI, S. ; YAMAMOTO, K.: Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$  matrices. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 7921–7925
- [36] TAKEOKA, S. ; FUJII, M. ; HAYASHI, S. ; YAMAMOTO, K.: Decay dynamics of near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1558–1560
- [37] DEBIEU, O.: *Silicon nanocrystals in matrices and their relation to the Extended Red Emission*. Jena, Germany, Friedrich Schiller University, Diss., 2007
- [38] TAKEOKA, S. ; TOSHIKIYO, K. ; FUJII, M. ; HAYASHI, S. ; YAMAMOTO, K.: Photoluminescence from  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 15988–15992
- [39] TAKEOKA, S. ; TOSHIKIYO, K. ; FUJII, M. ; HAYASHI, S. ; YAMAMOTO, K.: Control of photoluminescence energy of Si nanocrystals by Ge doping. In: *J. of Lumin.* 87-89 (2000), S. 350–352
- [40] ZACHARIAS, M. ; FAUCHET, P. M.: Blue luminescence in films containing Ge and  $\text{GeO}_2$  nanocrystals: The role of defects. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 380–382
- [41] TANG, Y. S. ; CAI, S. ; JIN, G. ; DUAN, J. ; WANG, K. L. ; SOYEZ, H. M. ; DUNN, B. S.: SiGe quantum dots prepared on an ordered mesoporous silica coated Si substrate. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 2448

- [42] NIQUET, Y. M. ; ALLAN, G. ; DELERUE, C. ; LANNOO, M.: Quantum confinement in germanium nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 1182–1184
- [43] GRUNDMANN, M.: *The Leipzig Lectures on Semiconductor Physics*. Pre-Print, 2004
- [44] PAVESI, L. ; (EDS.), D.J. L.: *Topics in Applied Physics - Silicon Photonics*. Springer, 2004
- [45] OSSICINI, S. ; PAVESI, L. ; PRIOLO, F.: *Springer Tracts in Modern Physics - Light Emitting Silicon for Microphotonics*. Springer, 2003
- [46] FENDLER, J. H.: *Nanoparticles and Nanostructured Films - Preparation, Characterization and Applications*. Wiley-VCH, 1998
- [47] KOVALEV, D. ; HECKLER, H. ; POLISSKI, G. ; KOCH, F.: Optical Properties of Si Nanocrystals. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 215 (1999), S. 871–932
- [48] CHELIKOWSKY, J.R. ; SCHLÜTER, M.: Electron States in  $\alpha$ -Quartz: A Self-Consistent Pseudopotential Calculation. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), S. 4020–4029
- [49] DELLEY, B. ; STEIGMEIER, E. F.: Quantum confinement in Si nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 1397
- [50] DELERUE, C. ; ALLAN, G. ; LANNOO, M.: Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 11024–11036
- [51] DELERUE, C. ; LANNOO, M.: *Nanostructures - Theory and Modelling*. Springer, 2004
- [52] TRWOGA, P. F. ; KENYON, A. J. ; PITT, C. W.: Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. In: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 3789
- [53] PROOT, J. P. ; DELERUE, C. ; ALLAN, G.: electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992), S. 1948
- [54] LEDOUX, G. ; GUILLOIS, O. ; PORTERAT, D. ; REYNAUD, C. ; HUISKEN, F. ; KOHN, B. ; PAILLARD, V.: Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 15942–15951
- [55] LEDOUX, G. ; GONG, J. ; HUISKEN, F. ; GUILLOIS, O. ; REYNAUD, C.: Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 4834
- [56] YOFFE, A. D.: Low - dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. In: *Advances in Physics* 51 (2002), S. 799–890
- [57] WEHRSPÖHN, R. B. ; CHAZALVIEL, J.-N. ; OZANAM, F. ; SOLOMON, I.: Spatial versus quantum confinement in porous amorphous silicon nanostructures. In: *Eur. Phys. J. B* 8 (1999), S. 179
- [58] LANNOO, M. ; DELERUE, C. ; ALLAN, G.: Nonradiative recombination on dangling bonds in silicon crystallites. In: *J. Lumin.* 57 (1993), S. 243–247
- [59] LEDOUX, G. ; GONG, J. ; HUISKEN, F.: Effect of passivation and aging on the photoluminescence of silicon nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 4028–4030

- [60] HUISKEN, F. ; LEDOUX, G. ; GUILLOIS, O. ; P. JUTZI, C. R. ; (HRSG.), U. S.: *Silicon Chemistry - From the Atom to Extended Systems*. WILEY-VCH, 292, 2003
- [61] HADJISAVVAS, G. ; KELIRES, P. C.: Structure and Energetics of Si Nanocrystals Embedded in a-SiO<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 226104
- [62] OURMAZD, A. ; TAYLOR, D. W. ; RENTSCHLER, J. A. ; BEVK, J.: Si to SiO<sub>2</sub> transformation: Interfacial structure and mechanism. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), S. 213–216
- [63] HERMAN, F. ; KASOWSKI, R. V.: Electronic structure of defects at Si/SiO<sub>2</sub> interfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981), S. 395–401
- [64] WOLKIN, M. V. ; JORNE, J. ; FAUCHET, P. M. ; ALLAN, G. ; DELERUE, C.: Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 197–200
- [65] PUZDER, A. ; WILLIAMSON, A. J. ; GROSSMAN, J. C. ; GALLI, G.: Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 097401–1
- [66] DINH, L. N. ; CHASE, L. L. ; BALOOCH, M. ; SIEKHAUS, W. J. ; WOOTEN, F.: Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO<sub>x</sub> nanostructures. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 5029–5037
- [67] PROKES, S. M. ; CARLOS, W. E. ; VEPREK, S. ; OSSADNIK, C.: defect studies in as-deposited and processed nanocrystalline Si/SiO<sub>2</sub> structures. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 15632–15635
- [68] TERNON, C. ; DUFOUR, C. ; GOURBILLEAU, F. ; RIZK, R.: Roles of interfaces in nanostructured silicon luminescence. In: *Eur. Phys. J. B* 41 (2004), S. 325–332
- [69] SEINO, K. ; BECHSTEDT, F. ; KROLL, P.: Band alignment at a nonplanar Si/SiO<sub>2</sub> interface. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 085320
- [70] MUNEKUNI, S. ; YAMANAKA, T. ; SHIMOGAICHI, Y. ; TOHMON, R. ; OHKI, Y. ; NAGASAWA, K. ; HAMA, Y.: Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), S. 1212–1217
- [71] SKUJA, L.: The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO<sub>2</sub>. In: *J. Non-Cryst. Solids* 179 (1994), S. 51–69
- [72] KENYON, A. J. ; TRWOGA, P. F. ; PITT, C. W. ; REHM, G.: The origin of photoluminescence from thin films of silicon rich silica. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), S. 9291–9300
- [73] GLINKA, Y. D. ; ZYUBIN, A. S. ; MEBEL, A. M. ; LIN, S. H. ; HWANG, L. P. ; CHEN, Y. T.: Photoluminescence from mesoporous silica akin to that from nanoscale silicon: the nature of light-emitters. In: *Chem. Phys. Lett.* 385 (2002), S. 180–186
- [74] GLINKA, Y. D. ; LIN, S. H. ; CHEN, Y. T.: The photoluminescence from hydrogen-related species in composites of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 778–780
- [75] SKUJA, L.: Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. In: *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998), S. 16–48

- [76] TYSCHENKO, I. E. ; REBOHLE, L. ; YANKOV, R. A. ; SKORUPA, W. ; MISIUK, A.: Enhancement of the intensity of the short-wavelength visible photoluminescence from silicon-implanted silicon-dioxide films caused by hydrostatic pressure during annealing. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 1418–1420
- [77] TOHMON, R. ; SHIMOGAICHI, Y. ; MIZUNO, H. ; OHKI, Y. ; NAGASAWA, K. ; HAMA, Y.: 2.7-eV luminescence in as-manufactured high-purity silica glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 1388–1391
- [78] ZHU, M. ; HAN, Y. ; WEHRSPORN, R. B. ; GODET, C. ; ETEMADI, R. ; BALLUTAUD, D.: The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. In: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 5386–5393
- [79] O'REILLY, E. P. ; ROBERTSON, J.: Theory of defects in vitreous silicon dioxide. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 3780
- [80] BISI, O. ; OSSICINI, S. ; PAVESI, L.: Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. In: *Surf. Sci. Rep.* 38 (2000), S. 1–126
- [81] AVERBOUKH, B. ; HUBER, R. ; CHEAH, K. W. ; SHEN, Y. R. ; QIN, G. G. ; MA, Z. C. ; ZONG, W. H.: Luminescence studies of a Si/SiO<sub>2</sub> superlattice. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), S. 3564–3568
- [82] WANG, X. X. ; ZHANG, J. G. ; DING, L. ; CHENG, B. W. ; GE, W. K. ; YU, J. Z. ; WANG, Q. M.: Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 195313
- [83] EHBRECHT, M. ; HUISKEN, F.: Gas-phase characterisation of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 2975
- [84] AMORUSO, S. ; BRUZZESE, R. ; SPINELLI, N. ; VELOTTA, R. ; VITIELLO, M. ; WANG, X. ; AUSANIO, G. ; IANNOTTI, V. ; LANOTTE, L.: Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 4502
- [85] LIU, S. ; SATO, S. ; KIMURA, K.: Synthesis of Luminescent Silicon Nanopowders Redispersible to Various Solvents. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 6324–3629
- [86] DALDOSSO, N. ; DAS, G. ; LARCHERI, S. ; MARIOTTO, G. ; DALBA, G. ; PAVESI, L. ; IRRERA, A. ; PRIOLO, F. ; IACONA, F. ; ROCCA, F.: Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), S. 113510
- [87] SA'AR, A.: Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry. In: *J. Nanophoton.* 3 (2009), S. 032501
- [88] DEUTSCH, T. F.: Infrared laser photochemistry of silane. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), S. 1187
- [89] FÖRSTER, J. ; HAGEN, Th. ; HOESSLIN, M. von ; UHLENBUSCH, J.: Infrared absorption of silane. In: *Appl. Phys. B* 62 (1995), S. 263–272
- [90] BLAZEJOWSKI, J. ; GRUZDIEWA, L. ; RULEWSKI, J. ; LAMPE, F.W.: Dependence of the

- absorption of pulsed CO<sub>2</sub>-laser radiation by silane on wavenumber, fluence, pulse duration, temperature, optical path length, and pressure of absorbing and nonabsorbing gases. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), S. 4892–4898
- [91] CANNON, W.R. ; DANFORTH, S.C. ; FLINT, J.H. ; HAGGERTY, J.S. ; MARRA, R.A.: Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982), S. 324–330
- [92] CANNON, W.R. ; DANFORTH, S.C. ; HAGGERTY, J.S. ; MARRA, R.A.: Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982), S. 330–335
- [93] PURNELL, J.H. ; WALSH, R.: Some comments on kinetics and mechanism in the pyrolysis of monosilane. In: *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984), S. 330–334
- [94] KATTENBERG, H. W. ; GABES, W. ; OSKAM, A.: Infrared and laser Raman gas spectra of GeH<sub>4</sub>. In: *J. of Mol. Spectrosc.* 44 (1972), S. 425–442
- [95] ZHU, P. R. ; PISERCHIO, M. ; LAMPE, F. W.: Infrared Photochemistry of Monosilane-Monogermane Mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 89 (1985), S. 5344–5347
- [96] BLAZEJOWSKI, J. ; LAMPE, F. W.: SiF<sub>4</sub>-sensitized decomposition of GeH<sub>4</sub> by a pulsed CO<sub>2</sub> TEA Laser. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1989), S. 8038–8045
- [97] EHBRECHT, M.: *Massenspektrometrische Untersuchungen an Clustern aus laserinduzierten Reaktionen*. Göttingen, Germany, Georg-August-University, Diss., 1996
- [98] KOHN, B.: *Spektroskopische Untersuchungen an Clustern und dünnen Schichten aus Nanoteilchen*. Göttingen, Germany, Georg-August-University, Diss., 1998
- [99] FAN, H. J. ; GÖSELE, U. ; ZACHARIAS, M.: Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review. In: *Small* 3 (2007), S. 1660–1671
- [100] NOVOTNY, L. ; BEVERSLUIS, M.R. ; YOUNGWORTH, K.S. ; BROWN, T.G.: Longitudinal Field Modes Probed by Single Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5251–5254
- [101] DORN, R. ; QUABIS, S. ; LEUCHS, G.: Sharper Focus for a Radially Polarized Light Beam. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Dec, Nr. 23, S. 233901. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.233901>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.91.233901
- [102] GUTBROD, R. ; CHIZHIK, A. ; CHIZHIK, A. ; KHOPTYAR, D. ; MEIXNER, A.J.: Longitudinal localization of a fluorescent bead in a tunable microcavity with an accuracy of  $\lambda/60$ . In: *Opt. Lett.* 34 (2009), S. 629–631
- [103] FAILLA, A. V. ; JÄGER, S. ; ZÜCHNER, T. ; STEINER, M. ; MEIXNER, A. J.: Topology measurements of metal nanoparticles with 1 nm accuracy by Confocal Interference Scattering Microscopy. In: *Opt. Express* 15 (2007), S. 8532–8542
- [104] YOUNGWORTH, K. S. ; BROWN, T. G.: Focusing of high numerical aperture cylindrical vector beams. In: *Opt. Express* 7 (2000), S. 77–87
- [105] CHIZHIK, A. M. ; SCHMIDT, T. ; CHIZHIK, A. I. ; HUISKEN, F. ; MEIXNER, A. J.: Confocal

- microscopy and spectroscopy of defect photoluminescence in single SiO<sub>2</sub> nanoparticles. In: *Proc. of SPIE* 7393 (2009), S. 739305/1–11
- [106] CHIZHIK, A. M. ; CHIZHIK, A. I. ; GUTBROD, R. ; MEIXNER, A. J. ; SCHMIDT, T. ; SOMMERFELD, J. ; HUISKEN, F.: Imaging and Spectroscopy of Defect Luminescence and Electron-Phonon Coupling in Single SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. In: *Nano Lett.* 9 (2009), S. 3239–3244
- [107] CHIZHIK, A. M.: *Imaging of Single Quantum Emitters Using Azimuthally and Radially Polarized Laser Beams*. Tübingen, Germany, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Diss., 2010
- [108] HORCAS, I. ; FERNANDEZ, R. ; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M. ; COLCHERO, J. ; GOMEZ-HERRERO, J. ; BARO, A. M.: WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. In: *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007), S. 013705–013708
- [109] MATHEMATICA: *Wolfram Mathematica, Version 7.01.0*. 2009
- [110] PIWONSKI, H. ; STUPPERICH, C. ; HARTSCHUH, A. ; SEPIOL, J. ; MEIXNER, A. J. ; WALUK, Jacek: Imaging of Tautomerism in a Single Molecule. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 5302–5303
- [111] PIWONSKI, H. ; HARTSCHUH, A. ; URBANSKA, N. ; PIETRASZKIEWICZ, M. ; SEPIOL, J. ; MEIXNER, A. J. ; WALUK, J.: Polarized Spectroscopy Studies of Single Molecules of Porphycenes: Tautomerism and Orientation. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 11514–11519
- [112] SOMMERFELD, J.: *Charakterisierung von einzelnen Silicium-Quantenpunkten*. Jena, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität, Diplomarbeit, 2008
- [113] LAGUNA, M.A. ; PAILLARD, V. ; KOHN, B. ; EHBRECHT, M. ; HUISKEN, F. ; LEDOUX, G. ; PAPOULAR, R. ; HOFMEISTER, H.: Optical properties of nanocrystalline silicon thin films produced by size-selected cluster beam deposition. In: *J. Lumin.* 80 (1999), S. 223–228
- [114] POTRICK, K.: *Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Photolumineszenzeigenschaften von Silizium-Nanoteilchen*. Jena, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität, Diplomarbeit, 2010
- [115] CREMER, C. ; CREMER, T.: Considerations on a laser-scanning-microscope with high resolution and depth of field. In: *Microscopica Acta* 81 (1978), S. 31–44
- [116] BRAKENHOFF, G. J. ; BLOM, P. ; BARENDs, U. P.: Confocal Scanning Light Microscopy with High Aperture Immersion Lenses. In: *J. of Microscopy* 117 (1979), S. 219
- [117] FAILLA, A. V. ; QIAN, H. ; QIAN, H. ; HARTSCHUH, A. ; MEIXNER, A. J.: Orientational Imaging of Subwavelength Au Particles with Higher Order Laser Modes. In: *Nano Lett.* 6 (2006), S. 1374–1378
- [118] ZHAN, Q. ; LEGER, J.: Focus shaping using cylindrical vector beams. In: *Opt. Express* 10 (2002), S. 324–331



- [119] LIEB, M. A. ; MEIXNER, A. J.: A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy. In: *Opt. Express* 8 (2001), S. 458–474
- [120] SCHMIDT, T.: *Herstellung und Charakterisierung von Silizium- und Siliziumdioxid-Nanoteilchen*. Jena, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität, Diplomarbeit, 2007
- [121] CULLIS, A. G. ; CANHAM, L. T. ; CALCOTT, P. D. J.: The structural and luminescence properties of porous silicon. In: *J. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 909
- [122] GODEFROO, S. ; HAYNE, M. ; JIVANESCU, M. ; STESMANS, M. ; ZACHARIAS, M. ; LEBEDEV, O. I. ; TENDELOO, G. van ; MOSHCHALOV, V. V.: Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. In: *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008), S. 174–178
- [123] GÖSELE, U.: Nanocrystals: Shedding new light on silicon. In: *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008), S. 134–135
- [124] WANG, X. ; REN, X. ; KAHEN, K. ; HAHN, M. A. ; RAJESWARAN, M. ; MACCAGNANO-ZACHER, S. ; SILCOX, J. ; CRAGG, G. E. ; EFROS, A. L. ; KRAUSS, T. D.: Silicon Nanoparticles as a Luminescent Label to DNA. In: *Nature* 459 (2009), S. 686–689
- [125] MURRAY, C. B. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. In: *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993), S. 8706–8715
- [126] HERRON, N. ; CALABRESE, J. C. ; FARNETH, W. E. ; WANG, Y.: Crystal Structure and Optical Properties of  $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}$ .  $\text{DMF}_4$ , a Cluster with a 15 Angstrom CdS Core. In: *Science* 256 (1993), S. 1426–1428
- [127] MÜLLER, J. ; LUPTON, J. M. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J. ; TALAPIN, D. V. ; WELER, H.: Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 381–383
- [128] EMPEDOCLES, S. A. ; NEUHAUSER, R. ; BAWENDI, M. G.: Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. In: *Nature* 399 (1999), S. 126–130
- [129] KOBERLING, F. ; KOLB, U. ; PHILIPP, G. ; POTAPOVA, I. ; BASCHE, T. ; MEWS, A.: Fluorescence Anisotropy and Crystal Structure of Individual Semiconductor Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 7463
- [130] *et al.*, A. M. C.: Excitation isotropy of single CdSe/ZnS nanocrystals. In: *submitted for publication to Nano Lett.* (2010)
- [131] BRUS, L. E. ; SZAJOWSKI, P. F. ; WILSON, W. L. ; HARRIS, T. D. ; SCHUPPLER, S. ; CITRIN, P. H.: Electronic spectroscopy and photophysics of Si nanocrystals - relation to bulk c-Si and porous Si. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 2915–2922
- [132] BERGMANN-SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik*. Walter de Gruyter, 2004

- [133] SYCHUGOV, I. ; JUHASZ, R. ; VALENTA, J. ; LINNROS, J.: Narrow Luminescence Line-width of a Silicon Quantum Dot. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 087405
- [134] GOURBILLEAU, F. ; PORTIER, X. ; TERNON, C. ; VOIVENEL, P. ; MADELON, R. ; RIZK, R.: Si-rich/SiO<sub>2</sub> nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 3058
- [135] KIRK, C. T.: Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 1255
- [136] GOLE, J. L. ; DIXON, D. A.: Evidence for oxide formation from the single and multiphoton excitation of a porous silicon surface or silicon „nanoparticles“. In: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 5985
- [137] KOVALEV, D. ; HECKLER, H. ; BEN-CHORIN, M. ; POLISSKI, G. ; SCHWARTZKOPFF, M. ; KOCH, F.: Optical Properties of Si Nanocrystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 2803
- [138] SCHMIDT, T. ; CHIZHIK, A. I. ; CHIZHIK, A. M. ; MEIXNER, A. J. ; HUISKEN, F.: Luminescence Characteristics of Individual Si Nanocrystals Studied by Confocal Microscopy. In: *submitted for publication* (2010)
- [139] MA, L. B. ; SCHMIDT, T. ; JÄGER, C. ; HUISKEN, F.: Evolution of multiple-peak photoluminescence of Ge-doped silicon oxide nanoparticles upon thermal annealing. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 165411
- [140] AMANS, D. ; GUILLOIS, O. ; LEDOUX, G. ; PORTERAT, D. ; REYNAUD, C.: Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 5334
- [141] VIAL, J. C. ; BSIESY, A. ; GASPARD, F. ; HERINO, R. ; LIGEON, M. ; MULLER, F. ; ROME-STAIN, R. ; MACFARLANE, R. M.: Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 14171–14176
- [142] VALENTA, J. ; JUHASZ, R. ; LINNROS, J.: Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 1070
- [143] STRACKE, F. ; BLUM, C. ; BECKER, S. ; MÜLLEN, K. ; MEIXNER, A.J.: Two and multilevel spectral switching of single molecules in polystyrene at room temperature. In: *Chem. Phys.* 300 (2004), S. 153–164
- [144] SKUJA, L. ; TANIMURA, K. ; ITOH, N.: Correlation between the radiation-induced intrinsic 4.8 eV optical absorption and 1.9 eV photoluminescence bands in glassy SiO<sub>2</sub>. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 3518–3525
- [145] SAKURAI, Y. ; NAGASAWA, K.: Radial distribution of some defect-related optical absorption and PL bands in silica glasses. In: *J. Non.-Cryst. Solids* 277 (2000), S. 82–90
- [146] TOHMON, R. ; MIZUNO, H. ; OHKI, Y. ; SASAGANE, K. ; NAGASAWA, K. ; HAMA, Y.: Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 1337
- [147] MORIMOTO, Y. ; NOZAWA, S. ; HOSONO, H.: Effect of Xe<sub>2</sub>\* light (7.2 eV) on the infrared

- and vacuum ultraviolet absorption properties of hydroxyl groups in silica glass. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 4066–4073
- [148] NISHIKAWA, H. ; WATANABE, E. ; ITO, D. ; SAKURAI, Y. ; NAGASAWA, K. ; OHKI, Y.: Visible photoluminescence from Si clusters in  $\gamma$ -irradiated amorphous SiO<sub>2</sub>. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 3513
- [149] VANHEUSDEN, K. ; STESMANS, A.: Characterization and depth profiling of *E'* defects in buried SiO<sub>2</sub>. In: *J. Appl. Phys.* 74 (1993), S. 275–283
- [150] EL-KORK, N. ; HUISKEN, F. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Dielectric effects on the optical properties of single silicon nanocrystals. In: *submitted to New Journal of Physics* (2011)
- [151] DELERUE, C. ; ALLAN, G. ; LANNOO, M.: Electron-phonon coupling and optical transitions for indirect-gap semiconductor nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 193402
- [152] MACK, G.: Präzisionsmessung der Gitterkonstante an Germanium-Einkristallen nach Kossel und van Bergen. In: *Zeitschrift für Physik* 152 (1958), S. 19–25
- [153] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Solid-State Physics*. Springer, 2009
- [154] R. HULL, J. C. B. ; (EDS.), J. C. B.: *Germanium Silicon: Physics and Materials*. Academic Press, 1999
- [155] AMATO, G. ; ROSSI, A. M. ; BOARINO, L. ; BRUNETTO, N.: On the role of germanium in porous silicon-germanium luminescence. In: *Philosophical Magazine B* 76 (1997), S. 395–403
- [156] NESHER, G. ; KRONIK, L. ; CHELIKOWSKY, J. R.: *Ab initio* absorption spectra of Ge nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 035344
- [157] ZDETSIS, A. D. ; GAROUFALIS, C. S. ; KOUKARAS, E. N.: Mixed silicon-germanium nanocrystals: a detailed study of Si<sub>x</sub>Ge<sub>47-x</sub>:H. In: *J. Math. Chem.* 46 (2009), S. 942–951
- [158] HILL, N. A. ; POKRANT, S. ; HILL, A. J.: Optical Properties of Si-Ge Semiconductor Nano-Onions. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 3156–3161
- [159] ASADUZZAMAN, A. M. ; SPRINGBORG, M.: Structural and electronic properties of Si/Ge nanoparticles. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 165406
- [160] GÖTZ, G. ; GÄRTNER, K.: *High Energy Ion Beam Analysis of Solids*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1986
- [161] TESMER, J. R. ; NASTASI, M.: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, 1995
- [162] SCHATZ, G. ; WEIDINGER, A.: *Nuclear Condensed Matter Physics*. Wiley-VCH, 1996
- [163] DU, J. ; KROLL, P.: Electronic structure and interfacial properties of Ge nanoclusters embedded in amorphous silica. In: *J. Non.-Cryst. Solids* 356 (2010), S. 2448–2453
- [164] DISMUKES, J. P. ; EKSTROM, L. ; PAFF, R. J.: Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys. In: *J. Phys. Chem.* 68 (1964), S. 3021–3027
- [165] BARTH, U.: *Private Kommunikation*. AG Ionenstrahlphysik, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2012

- [166] SCHNOHR, C. S. ; WENDLER, E. ; GÄRTNER, K. ; WESCH, W. ; ELLMER, K.: Ion-beam induced effects at 15 K in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of different orientations. In: *J. Appl. Phys.* 99 (2006), S. 123511
- [167] TARUS, J. ; TANTARIMÄKI, M. ; NORDLUND, K.: Segregation in SiGe clusters. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 228 (2005), S. 51–56
- [168] LANGSAM, Y. ; RONN, A. M.: The kinetics and mechanism of dissociation of metal carbonyls in high infrared laser fields. In: *Chem. Phys.* 54 (1981), S. 277–290
- [169] ALMOND, M. J. ; DONCASTER, A. M. ; NOBLE, P. N. ; WALSH, R.: Ge-H Bond Strengths in Germanes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), S. 4718–4720
- [170] POTRICK, K. ; SCHMIDT, T. ; BUBLITZ, S. ; MÜHLIG, Chr. ; PAA, W. ; HUISKEN, F.: Determination of the photoluminescence quantum efficiency of silicon nanocrystals by laser-induced deflection. In: *Appl. Phys. Lett.* accepted for publication (2011)
- [171] SCHOISSWOHL, M. ; CHAMARRO, J. L. ; BARDELEBEN, H. J. ; MORGENSTERN, T. ; BUGIEL, E. ; KISSINGER, W. ; ANDREU, R. C.: Structure and visible photoluminescence of porous Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 898–903
- [172] DELERUE, C. ; ALLAN, G. ; REYNAUD, C. ; GUILLOIS, O. ; LEDOUX, G. ; HUISKEN, F.: Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 235318
- [173] MA, L. B. ; SCHMIDT, T. ; GUILLOIS, O. ; HUISKEN, F.: Evolution of photoluminescence properties of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanocrystals synthesized by laser-induced pyrolysis. In: *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), S. 013115
- [174] OLIVEIRA, E. L. ; ALBUQUERQUE, E. L. ; SOUSA, J. S. ; FARIAS, G. A.: Excitonic properties of ordered and disordered SiGe nanocrystals. In: *Microelectronics Journal* 40 (2009), S. 762–765
- [175] SABRI, T.: *Photoluminescence properties of silicon-based oxide nanoparticles upon thermal annealing*. Jena, Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität, Diplomarbeit, 2009
- [176] STATHIS, J. H. ; KASTNER, M. A.: Time-resolved photoluminescence in amorphous silicon dioxide. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 2972–2979
- [177] REBOHLE, L. ; BORANY, J. von ; YANKOV, R. A. ; SKORUPA, W. ; TYSCHENKO, I. E. ; FRÖB, H. ; LEO, K.: Theory of defects in vitreous silicon dioxide Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 2809–2811
- [178] SALH, R. ; KOURKOUTIS, L. F. ; ZAMORYANSKAYA, M. V. ; SCHMIDT, B. ; FITTING, H. J.: Ion implantation and cluster formation in silica. In: *Superlattices Microstruct.* 45 (2009), S. 362–368
- [179] LOPEZ, M. ; GARRIDO, B. ; BONAFOS, C. ; PEREZ-RODRIGUEZ, A. ; MORANTE, J. R. ; CLAVERIE, A.: Model for efficient visible emission from Si nanocrystals ion beam

- synthesized in SiO<sub>2</sub>. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 178 (2001), S. 89–92
- [180] ROMANYUK, A. ; MELNIK, V. ; OLIKH, Y. ; BISKUPEK, J. ; KAISER, U. ; FENEBERG, M. ; THONKE, K. ; OELHAFEN, P.: Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide: Role of the suboxide states. In: *J. Lumin.* 130 (2010), S. 87–91
- [181] SAVCHYN, O. ; RUHGE, F. R. ; KIK, P. G. ; TODI, R. M. ; COFFEY, K. R. ; NUKALA, H. ; HEINRICH, H.: Luminescence-center-mediated excitation as the dominant Er sensitization mechanism in Er-doped silicon-rich SiO<sub>2</sub> films. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 195419–10
- [182] EDELSTEIN, A. S. ; CAMMARATA, R. C.: *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. IOP Publishing, 1996
- [183] EFROS, A. L. ; EFROS, A. L.: Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere. In: *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982), S. 772
- [184] BRUS, L. E.: On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites. In: *J. Lumin.* 31 (1984), S. 381
- [185] KAYANUMA, Y. ; MOMIJI, H.: Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 10261
- [186] HUISKEN, F.: *Vorlesung - Nanophysik I/II*. WS 2005/06, SS 2006
- [187] BERTOLOTTI, M. ; CONSALVO, D. ; MELE, A. ; GIARDINE-GUIDONI, A. ; TEGHIL, R.: Pyrolysis and Ir LAser Photolysis of SiH<sub>4</sub> Molecules in the Presence of non reactive additives. In: *Appl. Surf. Sci.* 36 (1989), S. 89–94
- [188] WILEY, W. C. ; MCLAREN, I. H.: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. In: *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955), S. 1150–1157
- [189] INC., Ocean O.: *Installation and Operation Manual QE65000 Scientific-grade Spectrometer*. <http://www.oceanoptics.com/>, 2010





# APPENDIX A

## Anhang Silizium-Nanostrukturen

### A.1 Silizium-Nanokristalle

#### A.1.1 Quantum-Confinement

**EMA-Methode** Ein Silizium-Nanokristall, eingebettet in  $\text{SiO}_2$ , entspricht in erster Näherung dem Modell des kugelsymmetrischen Potentialtopfes (Durchmesser  $d = 2R$ ). Ausgehend von den Wellenfunktionen  $\Psi_{e,h}$  des Elektrons bzw. Lochs, bezogen auf das Leitungs- bzw. Valenzband, müssen diese die Schrödinger-Gleichung erfüllen. Für die Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung ergibt sich in zeitunabhängiger Form die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}}\Delta\Psi_{e,h}(\vec{r}) = (E_{e,h} - U_{\text{Conf}})\Psi_{e,h}(\vec{r}) . \quad (\text{A.1})$$

Dabei sind  $E_{e,h}$  die Confinementenergie des Systems,  $U_{\text{Conf}}$  das sphärische Confinementpotential und  $m_{e,h}$  die effektive Masse des Elektrons bzw. Lochs. Unter der Annahme, dass  $U_{\text{Conf}}(\vec{r})$  mit unendlicher Barrierenhöhe im Innern Null ist, folgt für  $r < R$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}}\Delta\Psi_{e,h}(\vec{r}) = E_{e,h}\Psi_{e,h}(\vec{r}) , \quad (\text{A.2})$$

und für  $r \geq R$  gilt

$$\Psi_{e,h}(\vec{r}) = 0 . \quad (\text{A.3})$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingung folgt als Lösung für die Wellenfunktionen

$$\Psi_{e,h}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl} \frac{r}{R})}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{A.4})$$

wobei  $j_l$  sphärische Besselfunktionen l-ter Ordnung,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  Kugelflächenfunktionen und  $\alpha_{nl}$  die n-ten Wurzeln der Besselfunktionen l-ter Ordnung bezeichnen [182]. Im Grundzustand gilt  $n = 1$  und  $l = 0$  und  $\alpha_{10} = \pi$ .

Die effektive Bandlückenenergie  $E_g^{\text{eff}}$  bzw.  $E(d)$  ergibt sich aus den Confinementenergien von Elektron und Loch

$$E(d) = E_g^{\text{eff}} = E_e - E_h \quad (\text{A.5})$$

mit

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

und

$$E_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

zu

$$E(d) = E_g^{\text{eff}} = E_g + E_{\text{Conf}} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_{\text{red}}d^2}. \quad (\text{A.8})$$

Dabei sind  $E_g$  die Bandlückenenergie des Festkörpers und  $m_{\text{red}} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  die reduzierte Masse.

Für die Bandlückenenergie  $E(d)$  sphärischer Si-Nanokristalle ergibt sich eine reziproke Abhängigkeit vom Quadrat der Partikelgröße  $d$ . Je kleiner der Durchmesser wird, umso mehr verschieben sich die Energieniveaus zu höheren Energien. Das Quantum-Confinement beschreibt also die Diskretisierung und Anhebung bzw. Absenkung der Energieniveaus im Leitungs- bzw. Valenzband.

Basierend auf den Ergebnissen von Efros und Efros [183] und den Weiterentwicklungen von Brus [184] und von Kayanuma und Momiji [185] lässt sich unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ( $E_{\text{coul}}$ ) und der räumlichen Korrelationsenergie von Elektron und Loch ( $E_{\text{corr}}$ ) folgende Gleichung für die Bandlückenenergie als Funktion der Clustergröße ableiten

$$E(d) = E_g^{\text{eff}} = E_g + E_{\text{Conf}} + E_{\text{coul}} + E_{\text{corr}}. \quad (\text{A.9})$$

Aus Gleichung A.9 folgt nach Einsetzen der Terme für  $E_{\text{coul}}$  und  $E_{\text{corr}}$

$$E(d) = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_{\text{red}}d^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} + 0.284E_R, \quad (\text{A.10})$$

wobei der Wert 1.786 im Term der Coulomb-Energie einen Screening-Faktor auf Grund der abschirmenden Wirkung darstellt.  $E_R$  ist die Rydberg-Energie des Volumenhalbleiters.  $E_R$  folgt aus

$$E_R = \left( \frac{13.606}{\epsilon_r^2 m_0 \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)} \right) \text{eV}. \quad (\text{A.11})$$



**Abbildung A.1** Verbreiterung der Wellenfunktionen im Impulsraum als Folge der Heisenbergschen Unschärferelation [186].



**Abbildung A.2** Links: Einfangvolumen der Defekte im Silizium-Festkörper. Rechts: Verringerung des effektiven Einfangvolumens der Defekte in Si-Nanokristallen. Der Einflussbereich der Defekte ist auf den jeweiligen Quantenpunkt beschränkt (nach [57]).

## A.2 Synthese von Nanoteilchen

### A.2.1 Gasphasenkondensation und Laserpyrolyse

Die Synthese von Silizium-Nanokristallen lässt sich durch folgende mögliche Gasphasenreaktionen beschreiben.

1. Silan dissoziiert direkt durch Absorption eines Photons zu Silizium und molekularem Wasserstoff [91, 93]



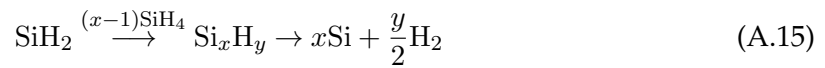
2.  $\text{SiH}_4$  wird durch Absorption eines Photons in Silylen und molekularen Wasserstoff aufgespalten



Silylen kann im Grundzustand oder im angeregtem Zustand dann wiederum direkt zur Siliziumbildung führen oder durch Reaktion mit  $\text{SiH}_4$  zu höherwertigen Silanen und kondensiertem wasserstoffpassiviertem Silizium entsprechend



und



reagieren [187].

Für die Synthese von Silizium/Germanium-Nanokristallen sind (mögliche) mehrteilige Gasphasenreaktionen mit  $\text{GeH}_4$  in [95, 96] zu finden.

## Anhang Experimentelles

### B.1 Herstellung der Si-Nanokristalle

#### B.1.1 Gasströmungsreaktor

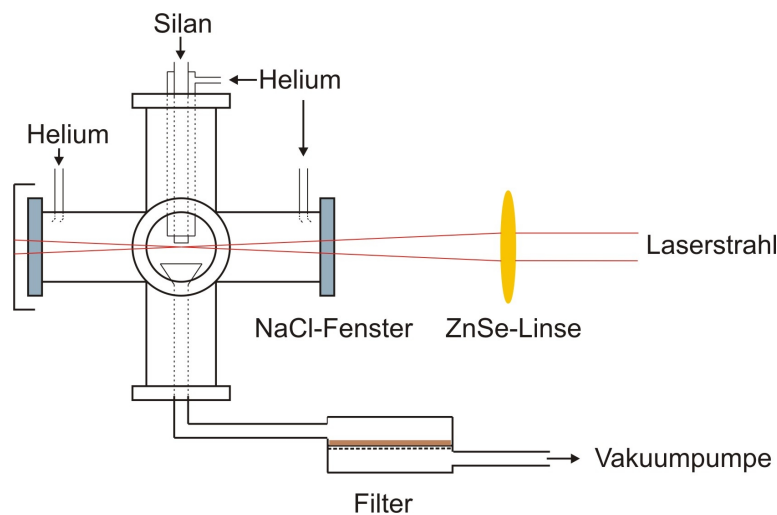


Abbildung B.1 Schematische Darstellung des Gasströmungsreaktors [120].

#### B.1.2 Flugzeitmassenspektrometer

Der Aufbau eines einfachen, linearen Flugzeitspektrometers (TOF-MS, engl. *time-of-flight mass spectrometer*) besteht aus einem Plattenkondensator mit dem Plattenabstand  $l$ , in dem die zu untersuchende Spezies ionisiert wird, einer feldfreien Driftregion der Länge  $d$  und einem Ionendetektor. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt im statischen elektrischen Feld des Plattenkondensators innerhalb der Abzugsstrecke  $s$ . Während der Beschleunigung erhalten alle Ionen dieselbe kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = \frac{s}{l} e U_{\text{rep}}$ , d. h. Ionen gleicher kinetischer Energie aber unterschiedlicher Masse haben nach Verlassen der Beschleunigungsregion unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies führt dazu, dass die feldfreie Driftstrecke in un-

terschiedlichen Zeiten passiert wird. Wird die Ankunft der Ionen (Signal am Detektor) als Funktion der Zeit aufgezeichnet, erhält man ein Flugzeitspektrum. Für die Geschwindigkeit  $v$  nach Verlassen des Abzugsfeldes folgt mit  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{s}{l}eU_{\text{rep}}$

$$v = \sqrt{2U_{\text{rep}} \frac{es}{ml}}. \quad (\text{B.1})$$

Die Flugzeit  $t_d$  in der Driftstrecke ergibt sich aus  $\frac{d}{v}$  zu

$$t_d = \sqrt{\frac{m}{e}} \frac{d}{\sqrt{2U_{\text{rep}} \frac{s}{l}}}. \quad (\text{B.2})$$

Die Auflösung eines einfachen TOF-MS liegt bei  $R < 100$ , wobei  $R = \frac{m}{\Delta m}$  das Auflösungsvermögen darstellt und ein Maß für die Qualität des TOF-MS ist.  $\Delta m$  ist der Abstand zwischen zwei noch trennbaren Massenzahlen  $m$ .

Eine höhere Auflösung kann mit Hilfe einer zweiten Beschleunigungsregion (Nachbeschleunigung der Ionen) erzielt werden. Dieser Aufbau, zu sehen in Abbildung B.2, geht auf Wiley und McLaren zurück [188]. Hiermit sind Auflösungsvermögen bis zu  $R = 840$  möglich. Nach [98] folgt mit  $l = l_1 = l_2$  für die Flugzeit der Ionen

$$t = \sqrt{2\frac{m}{e}} \left( \sqrt{\frac{ls}{U_{\text{rep}} - U_{\text{acc}}}} + \frac{d}{\sqrt{\frac{s}{l}(U_{\text{rep}} - U_{\text{acc}}) + U_{\text{acc}}}} \right). \quad (\text{B.3})$$

Wie zu erkennen ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Flugzeit der Ionen  $t$  und der Masse der Ionen  $\sqrt{m}$ . Die Ionisation der neutralen Teilchen geschieht durch einen gepulsten Laser oder durch Elektronenstoßionisation.

Im Folgenden werden die wichtigsten Kennwerte zusammengefasst. Der frei propagierende Clusterstrahl tritt durch eine Öffnung von 3 mm Durchmesser in die Detektorkammer ein. Die Ionisierung der Nanokristalle (Cluster) erfolgt durch Photoionisation. In einem zweistufigen Abzugsfeld (Beschleunigungsspannung:  $U_{\text{acc}}$ : 1740 V,  $U_{\text{rep}}$ : 2000 V) erfolgt die Beschleunigung der Ionen, die nach einer feldfreien Driftstrecke von 1370 mm auf den Detektor treffen. Die Detektion der Ionen basiert auf einer Microsphere Plate (MSP) der Firma El-Mul. Der MSP-Detektor, mit einem Durchmesser von 25 mm, ist dezentriert angebracht, d. h. gegen die Achse des TOF-MS verschoben, um eine Beschichtung mit Partikeln des neutralen Clusterstrahls zu vermeiden. Die Justierung des Ionenstrahls auf den versetzten Detektor geschieht durch Verkipfung der Ionenquelle gegen die TOF-MS-Achse von außen über zwei Drehdurchführungen.

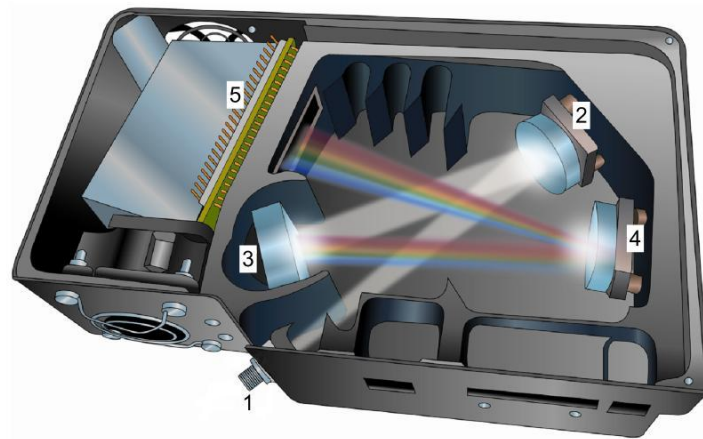


**Abbildung B.2** Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers [98] nach Wiley-McLaren [188].



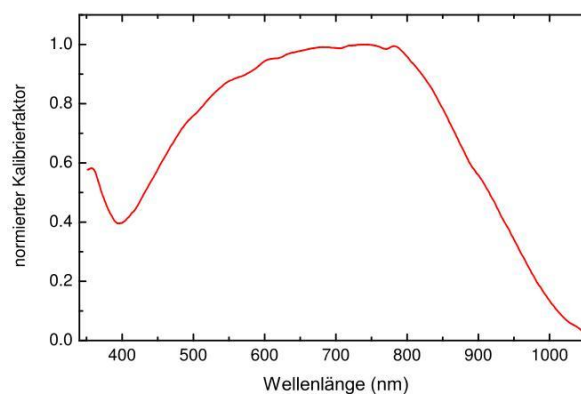
## B.2 Photolumineszenz-Spektroskopie

### B.2.1 Minispektrometer QE 65000



**Abbildung B.3** Darstellung des Minispektrometers QE65000 der Firma Ocean Optics. Das PL-Signal wird über den SMA-Anschluss für die optische Faser (1) in das Spektrometer eingekoppelt. Ein Hohlspiegel (2) fokussiert das einfallende Licht auf ein Gitter (3). Das spektral zerlegte Licht wird über einen weiteren fokussierenden Spiegel (4) auf den thermoelektrisch gekühlten CCD-Detektor abgebildet [189].

### B.2.2 Empfindlichkeitsfunktion des PL-Spektrometers

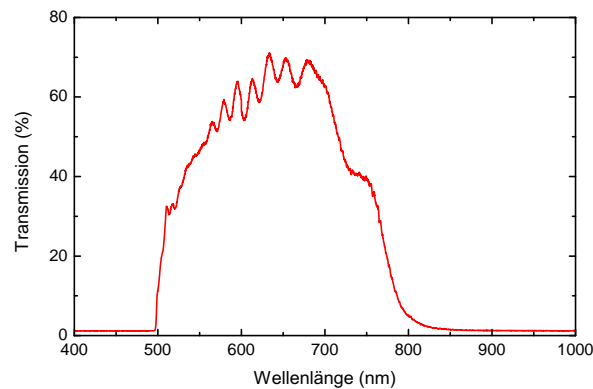


**Abbildung B.4** Empfindlichkeitsfunktion des gesamten PL-Spektrometers (CCD-Detektor, optische Faser, Linse) gemessen mit einer kalibrierten Lichtquelle (Ocean Optics, Modell HL-2000-CAL).

## B.3 Konfokale Mikroskopie

### B.3.1 Transmissionskurve des konfokalen Mikroskops

Die mit dem konfokalen Mikroskop aufgenommenen Photolumineszenzspektren wurden bezüglich der wellenlängenabhängigen Detektionsempfindlichkeit des CCD Chips sowie der Transmission der optischen Komponenten (dichroitischen Strahlteiler, Zeiss FT500; Langpassfilter, Semrock LP02-473RU-25) korrigiert. Aus dem Transmissionsprofil in Abbildung B.5, das mit einer Weißlichtquelle (Leica, KL1500 LCD) gemessen wurde, ist ersichtlich, dass durch die optischen Komponenten ein Detektionsfenster von etwa 500 bis 800 nm bzw. 1.5 eV bis 2.5 eV vorgegeben ist.



**Abbildung B.5** Transmissionsprofil des Langpassfilters (Semrock, LP02-473RU-25) zusammen mit dem dichroitischen Strahlteiler (Zeiss, FT500).

### B.3.2 Optische Bandpassfilter

Die Messungen der Lebensdauer als Funktion der Wellenlänge bzw. Emissionsenergie wurden durch eine Reihe von schmalbandigen Bandpassfiltern realisiert. Dazu wurde für die Aufnahme der Decaykurven vor der Avalanche-Photodiode jeweils der gewünschte optische Filter (F<sub>1</sub> bis F<sub>6</sub>) gesetzt. Die Spezifikationen der „Semrocks BrightLine Serie“ (<http://www.semrock.com/>) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Filter	Bezeichnung	$\lambda_{\text{center}}$ (nm)	FWHM (nm)	Transmission (%)
F <sub>1</sub>	FF01-500/24-25	500	24	> 93
F <sub>2</sub>	FF01-527/20-25	527	20	> 93
F <sub>3</sub>	FF01-546/6-25	546	6	> 90
F <sub>4</sub>	FF01-572/15-25	572	15	> 92
F <sub>5</sub>	FF01-607/36-25	607	36	> 93
F <sub>6</sub>	FF01-650/13-25	650	13	> 93

## APPENDIX C

---

# Anhang Einzelteilchenspektroskopie an Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs

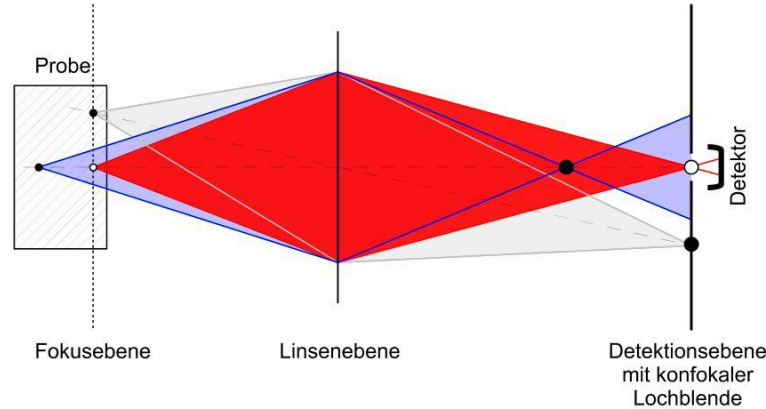
---

### C.1 Konfokale Mikroskopie

#### C.1.1 Das konfokale Prinzip

Während sich das Bild in der konventionellen Durchlicht- und Fluoreszenzmikroskopie aus einer Überlagerung aus scharfen Abbildungen der Punkte in der Fokusebene und unscharfen Abbildungen der Punkte außerhalb zusammensetzt, werden bei einem konfokalen Mikroskop nur Informationen aus dem Fokus der Anregung registriert. Die Grundidee der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie ist in Abbildung C.1 skizziert. Auf die Darstellung des Beleuchtungsstrahlengangs zur Anregung der Probe wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Probe wird mit Hilfe einer Lochblende und einem Objektiv punktförmig beleuchtet. Es sei erwähnt, dass eine punktförmige Detektion nur im Idealfall einer unendlich kleinen Lochblende möglich ist. Die Fluoreszenz des angeregten Probenvolumens wird wiederum durch das Objektiv gesammelt und auf die Detektionslochblende vor dem Detektor abgebildet (rot dargestellt in Abbildung C.1). Trotz des sehr kleinen Anregungsvolumens werden auch Bereiche, die sich nicht im Fokus des Objektivs befinden, angeregt. Der Grund liegt in der kegelförmigen Divergenz des Laserstrahls vor und hinter der Fokusebene. Die konfokale Anordnung der Anregungsebene (Fokusebene) und der Lochblende in der Detektionsebene bewirkt eine 2-fache Ausblendung des unerwünschten Streulichts von Objekten in unmittelbarer Nähe des Anregungsvolumens. Zum einen werden Informationen, die nicht aus der Fokusebene stammen, unterdrückt, da nur Fluoreszenzlicht aus dem Objektivfokus exakt auf die Öffnung der Detektionslochblende abgebildet wird und somit zum Detektor gelangt. Fluoreszenzlicht (blau dargestellt in Abbildung C.1), das von Punkten vor und hinter der Fokusebene stammt, wird vor bzw. hinter der Detektionsebene fokussiert. Zum anderen wird Licht von Punkten ober- und unterhalb des Fokus (grau dargestellt in Abbildung C.1) ebenfalls ausgeblendet, da es in der Detektionsebene ober- und unterhalb der Lochblende abgebildet wird.

Allgemein wird das räumliche Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge des Anre-

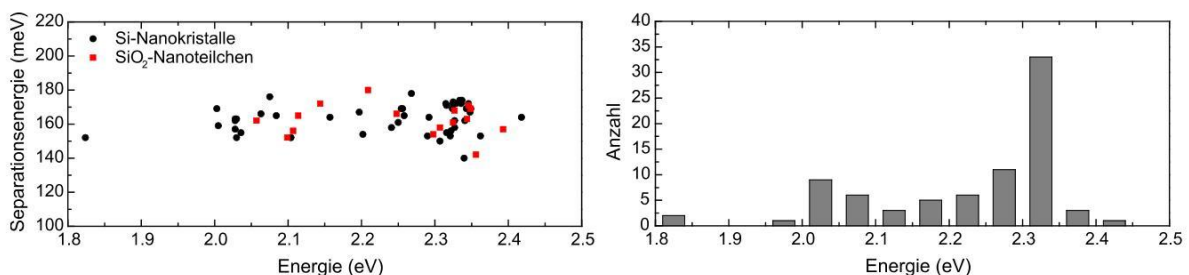


**Abbildung C.1** Konfokales Prinzip: Das Fluoreszenzlicht (rot) wird über das Objektiv gesammelt und zum Detektor weitergeleitet. Vor dem Detektor befindet sich eine konfokal angeordnete Lochblende in der Detektionsebene. Licht (blau) aus einer Ebene hinter der Fokusebene trifft defokussiert auf die Blende und Licht (grau) von einem Punkt ober- bzw. unterhalb des Objektivfokus wird blockiert, so dass es nicht zur Bildentstehung beiträgt.

gungslasers bzw. der Fluoreszenzstrahlung, durch die numerische Apertur des Objektivs und durch die Durchmesser der Anregungs- und Detektionslochblenden bestimmt. Durch die konfokale Anordnung erhöht sich Schärfe und Kontrast des resultierenden Bildes. Da lediglich ein Punkt abgebildet wird, muss für die Darstellung einer kompletten Ebene die Probenoberfläche im Rasterverfahren verschoben werden. Eine dreidimensionale Abbildung ergibt sich aus der Kombination von Aufnahmen weiterer Objektebenen in axialer Richtung, wobei eine Tiefenaufösung im Bereich der Fluoreszenzwellenlänge erreicht werden kann.

## C.2 Eingebettete Si NCs und SiO<sub>2</sub> NPs

### C.2.1 Details zur Analyse der Einzelpartikelspektren



**Abbildung C.2** Links: Abstand  $\Delta E$  zwischen der ersten Phononbande und der Null-Phononbande der SiO<sub>2</sub> NPs und Si NCs. Rechts: Häufigkeit der Einzelpartikelspektren der Si NCs als Funktion der Emissionsenergie (in Anlehnung an Martin *et al.* [26]).



Abbildung 2



Abbildung 3

**Abbildung C.3** Links: Abbildung 2 aus Referenz [26]. Abstand zwischen dem Maximum der Null-Phononbande und der ersten Phononbande (Splitting) als Funktion der Emissionsenergie. Rechts: Abbildung 3 aus Referenz [26]. Anzahl der Einzelpartikelspektren als Funktion der spektralen Lage des PL-Spektrums bezogen auf das Maximum der Null-Phononbande (Histogramm) sowie das entsprechende PL-Spektrum, was sich aus der Summe der Null-Phononbanden ergibt.

### C.2.2 Tabelle mit Details zu Abbildung 4.9

In nachstehender Tabelle sind die jeweiligen Flächenverhältnisse aus den Integralen angegeben, die sich aus der Messung ohne und mit Bandpassfilter ergeben. Dabei ist die Fläche, die unter der PL-Kurve jeweils durch den entsprechenden Farbfilter definiert ist, ins Verhältnis zu den Werten gesetzt, die sich aus den Flächen unter den spektral selektierten Decaykurven ergeben. Relativ zu dem Verhältnis aus der Gesamtfläche unter der PL-Kurve und der Decaykurve ohne Filter (schwarze Decaykurve) beträgt die größte Abweichung 9 %. Die Messung mit Filter F<sub>1</sub> ist wegen dem geringen Signal ausgenommen.

Filter	Integral PL-Spektrum	Integral Decaykurve	Verhältnis
0	39672	37270	1.0645
1	235	343	0.6851
2	17955	15650	1.1473
3	5243	4844	1.0824
4	11028	11288	0.9770
5	5554	5564	0.9982
6	951	968	0.9824

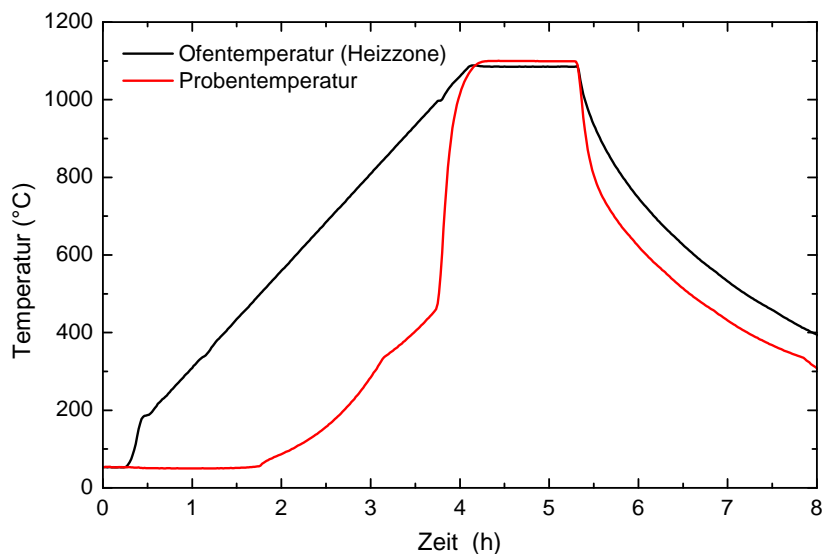




## Anhang SiGe-Oxid-Nanopulver

### D.1 Thermisches Tempern

#### D.1.1 Temperaturprofil



**Abbildung D.1** Typisches Temperaturprofil: Der Temperprozess findet in einer sauerstofffreien Atmosphäre statt. Dazu wird das Ofenrohr vor der Aufheizphase auf  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuiert. Die rote und schwarze Kurve repräsentieren den Verlauf der Proben- und der Ofentemperatur. Die Probe (das SiGe-Oxid-Nanopulver) befindet sich während der Aufheizphase außerhalb der Heizzone, weswegen der Temperaturanstieg für Probe und Ofen zu Beginn unterschiedlich verläuft. Nach etwa zwei Stunden (bei  $\sim 500$  °C) wird Argon mit einer Flussrate von 10 l/h eingelassen. Dies hat einen Anstieg in der Probentemperatur zur Folge. Wenn die gewünschte Zieltemperatur im Ofenrohr erreicht ist (in diesem Fall 1100 °C), wird der Probenhalter für die Dauer der Temperung (hier eine Stunde) in die Heizzone gefahren. Anschließend kühlt die Probe außerhalb der Heizzone ab (exponentieller Abfall der Temperatur).

## D.2 Lebensdauerermessung

### D.2.1 Vergleich der Intensitätsverhältnisse

Wellenlänge (nm)	$\frac{I_{\text{schnell}}}{I_{\text{langsam}}}$ (Decay-Kurve)	$\frac{I_{\text{blau}}}{I_{\text{rot}}}$ (PL-Spektrum)
500	6.077	5.014
550	0.568	1.058
600	0.149	0.261
650	0.065	0.065





---

# Danksagung

---

Diese Arbeit entstand in der Laborastrophysik- und Clusterphysik-Gruppe am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena, die aus einer Zusammenarbeit des Max-Planck-Instituts für Astronomie in Heidelberg und der Friedrich-Schiller-Universität in Jena hervorgeht.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Friedrich Huisken, der mir im Anschluss an meine Diplomarbeit die Möglichkeit gegeben hat, weiterhin auf dem überaus interessanten Gebiet der Silizium-Nanostrukturen aktiv zu sein. Ich bedanke mich für die angenehme wissenschaftliche Betreuung, für wertvolle und aufschlussreiche Gespräche sowie für die Möglichkeit, Erfahrung in zahlreichen Meetings und Konferenzen zu sammeln.

Ich danke Prof. Dr. Thomas Henning, Direktor des Max-Planck-Instituts für Astronomie, für die finanzielle Unterstützung durch das MPIA.

Bei meiner gesamten Arbeitsgruppe möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit in einer angenehmen Atmosphäre bedanken. Ein dickes Dankeschön geht hier besonders an Karsten Potrick für sein experimentelles Geschick sowie für konstruktive und kritische Diskussionen und an Dr. Cornelia Jäger für ihre tatkräftige Unterstützung in der Anfertigung und sehr zeitaufwendigen Auswertung der HRTEM-Aufnahmen. Mein Dank gilt ferner Jana Sommerfeld, weil sie so ist, wie sie ist.

Außerdem danke ich Dr. Libo Ma, Dr. Marco Arold, Mathias Steglich, Dr. Yvain Carpentier, Dr. Sergiy Krasnokutskiy, Dr. Angela Staicu, Dr. Olivier Debieu, Dr. Gaël Rouillé und Tolou Sabri für hilfreiche Hinweise und Diskussionen.

Weiterhin möchte ich Ulrich Barth und Tobias Steinbach aus der Arbeitsgruppe Ionenstrahlphysik am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Durchführung der RBS-Messungen danken.

---

Dankend erwähnen möchte ich Herrn Peter Hanse vom Team der mechanischen Werkstatt sowie Herrn Rainer Bark und Herrn Peter Engelhardt aus der Elektronikwerkstatt. Deren schnelles Anfertigen neuer Komponenten und schnelle Reparaturen diverser elektronischer Geräte haben zum Gelingen der Experimente beigetragen.

Ich bin sehr dankbar für die erfolgreiche Zusammenarbeit mit Dr. Anna Chizhik und Alexey Chizhik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alfred J. Meixner am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen. Das Anfertigen der Aufnahmen mit dem konfokalen Mikroskop und deren Auswertung war interessant und unterhaltsam zugleich.

Ich danke meinen Eltern und meiner Schwester für ihre Unterstützung und Ratschläge in allen Lagen.

Zu guter Letzt möchte ich Anja und Olaf danken, die unermüdlich die Entwürfe meiner Arbeit korrekturgelesen haben und wertvolle Tipps parat hatten.

---

# Ehrenwörtliche Erklärung

---

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 1. Februar 2011

Torsten Schmidt





---

# Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Name	Torsten Schmidt
Anschrift	Fuchslöcherstraße 3 07749 Jena
Geburtsdatum	07.06.1981
Geburtsort	Schkeuditz
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Schulausbildung

1988 - 1992	Rosa-Luxemburg-Grundschule Delitzsch
1992 - 2000	Oskar-Reime-Gymnasium Delitzsch
06/2000	Abitur

## Grundwehrdienst

07/2000 - 04/2001	Raketenartilleriebataillon 132 Sondershausen
-------------------	--

## Akademische Ausbildung

10/2001 - 10/2004	Diplomstudium Physik Universität Leipzig
10/2004 - 04/2007	Diplomstudium Physik Friedrich-Schiller-Universität Jena
04/2007	Hochschulabschluss Physik Thema der Diplomarbeit: <i>Herstellung und Charakterisierung von Silizium- und Siliziumdioxid-Nanoteilchen</i>
seit 04/2007	Promotionsstudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena